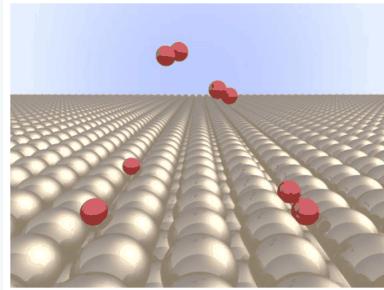


IChO 2021

Teorik sorular ve çözümler · Osaka, Japonya (uzaktan düzenlendi) · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2021/

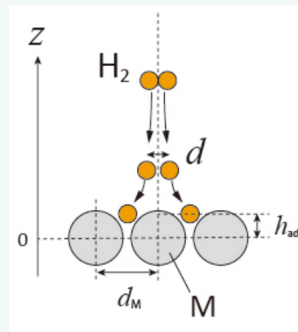
Soru 1: Metal Yüzeyinde Hidrojen



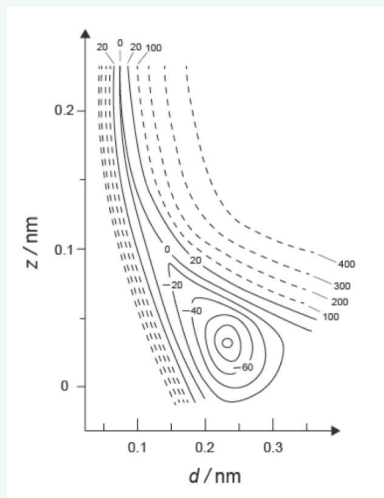
Hidrojenin gelecekte fosil yakıtlara bağımlı olmayan bir enerji kaynağı olması beklenmektedir. Burada, hidrojen taşıma ve depolama teknolojisiyle ilişkili olan, bir metalde hidrojen depolama sürecini ele alacağız.

BÖLÜM A

Hidrojen, metalin yüzeyi üzerinden metalin iç hacmine absorplandığından, önce hidrojenin metal yüzeyindeki adsorpsiyon sürecini, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, ele alalım; burada hidrojenin gaz ve adsorplanmış hâlleri sırasıyla (g) ve (ad) ile gösterilmektedir. Metal yüzeyine (M) ulaşan hidrojen molekülleri (H_2) yüzeyde ayrışır ve H atomları olarak adsorplanır (Şekil 1). Burada H_2 'nin potansiyel enerjisi iki değişkenle ifade edilmektedir: atomlar arası uzaklık, d , ve yüzeydeki metal atomuna göre yükseklik, z . İki H atomundan geçen eksenin yüzeye paralel olduğu ve ağırlık merkezinin her zaman Şekil 1'deki düşey noktali çizgi üzerinde bulunduğu varsayılmaktadır. Şekil 2, yüzeydeki ayrışmaya ait potansiyel enerji eş yükselti eğrilerini göstermektedir. Sayısal değerler, potansiyel enerjiyi bir mol H_2 başına kJ biriminde ifade etmektedir. Sürekli çizgiler arasındaki enerji farkı 20 kJ mol^{-1} , kesikli çizgiler arasındaki enerji farkı 100 kJ mol^{-1} , sürekli ve kesikli çizgiler arasındaki enerji farkı ise 80 kJ mol^{-1} 'dir. Sıfır noktası titreşim enerjisi ihmal edilmektedir.



Şekil 1 Değişkenlerin tanımı. Çizim ölçekli değildir.



Şekil 2

1.1 Aşağıdaki (i)–(iii) maddelerinin her biri için A–G seçenekleri arasından en yakın değeri seçiniz.

(i) Gaz hâlindeki bir H_2 molekülünde atomlar arası uzaklık

(ii) Metal atomları arasındaki uzaklık (Şekil 1'deki d_M)

(iii) Adsorplanmış H atomlarının yüzeyden uzaklığı (Şekil 1'deki h_{AD})

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

1.2 Aşağıdaki (i)–(ii) maddelerinin her biri için A–H seçenekleri arasından en yakın değeri seçiniz.

(i) gaz hâlindeki H_2 'nin gaz hâlindeki H'ye ayrışması için gereken enerji [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]

(ii) gaz hâlindeki bir H_2 'nin adsorpsiyonu sırasında açığa çıkan enerji [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 kJ mol ⁻¹	B. 40 kJ mol ⁻¹	C. 60 kJ mol ⁻¹	D. 100 kJ mol ⁻¹
E. 150 kJ mol ⁻¹	F. 200 kJ mol ⁻¹	G. 300 kJ mol ⁻¹	H. 400 kJ mol ⁻¹

BÖLÜM B

Adsorplanmış hidrojen atomları daha sonra, (1a) ve (1b) tepkimelerinde gösterildiği gibi, ya metalin iç hacmine absorplanır ya da yeniden birleşip desorplanarak gaz fazına geri döner. H(ab), metalin iç hacmine absorplanmış bir hidrojen atomunu temsil etmektedir.



Adsorpsiyon, desorpsiyon ve absorpsiyon için yüzey merkezi başına tepkime hızları sırasıyla $r_1[s^{-1}]$, $r_2[s^{-1}]$ ve $r_3[s^{-1}]$ 'tür. Bu hızlar aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$r_1 = k_1 P_{H_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

Burada $k_1 [s^{-1} Pa^{-1}]$, $k_2 [s^{-1}]$ ve $k_3 [s^{-1}]$ tepkime hız sabitleri, P_{H_2} ise H_2 'nin basıncıdır. θ ($0 \leq \theta \leq 1$), yüzeydeki kullanılabilir merkezlerin H atomları tarafından işgal edilen kesridir. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun absorpsiyona kıyasla hızlı olduğu ($r_1, r_2 \gg r_3$) ve θ 'nın sabit kaldığı varsayılmaktadır.

1.3 r_3 aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{H_2} C}}} \quad (5)$$

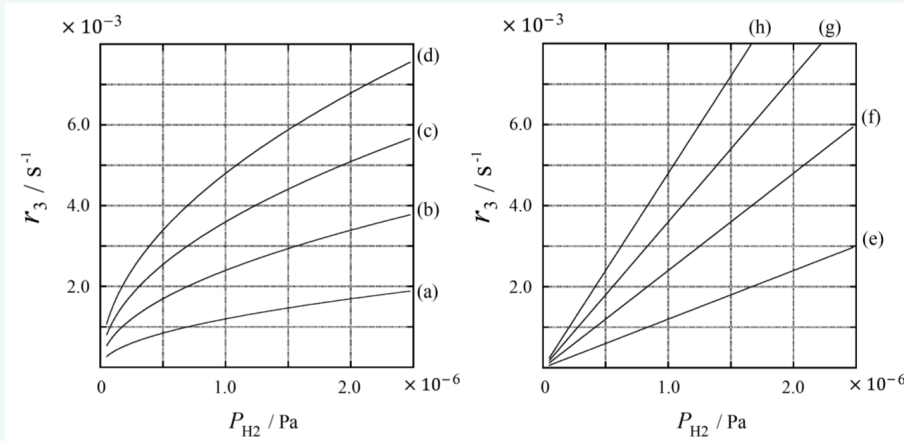
C 'yi k_1 ve k_2 cinsinden ifade ediniz.

Yüzey alanı $S = 1.0 \times 10^{-3} m^2$ olan bir metal numunesi, H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2 Pa$) içeren bir kaba ($1L = 1.0 \times 10^{-3} m^3$) yerleştirilmiştir. Yüzeydeki hidrojen atomu adsorpsiyon merkezlerinin yoğunluğu $N = 1.3 \times 10^{18} m^{-2}$ 'dir. Yüzey sıcaklığı $T = 400 K$ 'de sabit tutulmuştur. Tepkime (1) ilerledikçe P_{H_2} , sabit bir $v = 4.0 \times 10^{-4} Pa s^{-1}$ hızıyla azalmıştır. H_2 'nin ideal gaz olduğunu ve metal numunesinin hacminin ihmal edilebilir olduğunu varsayınız.

1.4 Birim yüzey alanı başına birim zamanda absorplanan H atomlarının mol cinsinden miktarını, $A [mol s^{-1} m^{-2}]$, hesaplayınız.

1.5 $T = 400 K$ 'de C , $1.0 \times 10^2 Pa^{-1}$ 'e eşittir. $400 K$ 'deki k_3 değerini hesaplayınız. 1.4'ün cevabını bulamadıysanız $A = 3.6 \times 10^{-7} mol s^{-1} m^{-2}$ değerini kullanınız.

1.6 Farklı bir T için $C = 2.5 \times 10^3 Pa^{-1}$ ve $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} s^{-1}$ değerleri verilmiştir. Bu sıcaklıkta P_{H_2} 'nin fonksiyonu olarak r_3 'ü gösteren doğru grafiği (a)–(h) arasından seçiniz.



Cevaplar

- **1.1(i): B** — 0.07 nm.
- **1.1(ii): F** — 0.23 nm.
- **1.1(iii): A** — 0.03 nm.
- **1.2(i): H** — 400 kJ mol⁻¹ gerekir.
- **1.2(ii): D** — 100 kJ mol⁻¹ açığa çıkar.
- **1.3:** $C = \frac{k_1}{k_2}$.
- **1.4:** $A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.
- **1.5:** $k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- **1.6: Grafik (b).**

Çözüm

Hidrojen gazı, SMILES gösterimi [H][H] olan dihidrojendir, H₂. Atomik hidrojenin, H, SMILES gösterimi [H]'dir. (ad) ve (ab) etiketleri sırasıyla yüzeydeki ve metalin iç hacmindeki hidrojeni belirtir; SMILES bu ortamları veya metal–hidrojen koordinasyonunu kodlamaz.

1.1

(i) Yüzeyden uzakta, büyük z değerlerinde, minimum enerjili moleküler konfigürasyon yaklaşık olarak şu uzaklıkta görülür:

$$d = 0.07 \text{ nm}.$$

Bu, gaz hâlindeki dihidrojenin denge bağ uzunluğudur. Cevap **B**'dir.

(ii) Adsorplanmış hâle karşılık gelen minimum yaklaşık olarak şu konumdadır:

$$(d, z) = (0.23, 0.03) \text{ nm}.$$

Şekil 1'de, adsorplanmış iki hidrojen atomu merkezdeki metal atomunun karşılıklı iki yanında eşdeğer konumları işgal eder. Bu atoma göre yatay koordinatları $-d_M/2$ ve $+d_M/2$ olduğundan aralarındaki uzaklık d_M 'ye eşittir. Dolayısıyla,

$$d_M = d_{\text{adsorplanmış}} \approx 0.23 \text{ nm},$$

olup cevap **F**'dir.

(iii) Aynı minimumun düşey koordinatı adsorpsiyon yüksekliğini verir:

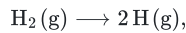
$$h_{AD} = z_{\min} \approx 0.03 \text{ nm}.$$

Cevap **A**'dir.

1.2

Enerji referansı, gaz hâlindeki molekül için yaklaşık 0 kJ mol⁻¹ olan minimumdur. Şekil 2'deki tüm enerjiler bir mol H₂ başınadır.

(i) Ayrışma için,

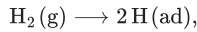


her iki atomun da hem yüzeyden hem de birbirinden uzakta olması gerekir: z ve d büyük olmalıdır. Yüksek enerjili eş yükselti eğrileri, ayrışma enerjisinin en yakın olduğu değerin şu olduğunu gösterir:

$$400 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Cevap **H**'dir.

(ii) Ayrışmalı adsorpsiyon için,



son hâl, (0.23, 0.03) nm yakınındaki minimumdur. Sürekli eş yükselti eğrileri 20 kJ mol⁻¹'lük artışlarla izlendiğinde bu minimumun yaklaşık -100 kJ mol⁻¹'de olduğu bulunur. Buna göre,

$$\Delta E_{\text{ads}} \approx -100 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ve açığa çıkan enerjinin pozitif miktarı şöyledir:

$$100 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

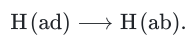
Cevap **D**'dir.

1.3

Tepkimeler şöyledir:



ve



Her adsorpsiyon olayı yüzeyde iki adsorplanmış atom oluşturur, her desorpsiyon olayı yüzeyden iki atom uzaklaştırır ve her absorpsiyon olayı yüzeyden bir atom uzaklaştırır. Bu nedenle yüzey örtülme oranının sabit olması şu koşulu gerektirir:

$$\frac{d\theta}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - r_3 = 0.$$

$r_1, r_2 \gg r_3$ olduğundan adsorpsiyon ve desorpsiyon yaklaşık olarak dengededir:

$$k_1 P_{H_2} (1 - \theta)^2 \simeq k_2 \theta^2.$$

Negatif olmayan karekök alındığında şu elde edilir:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \sqrt{\frac{k_1 P_{H_2}}{k_2}}.$$

Bu yaklaşım kapsamında,

$$\theta = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{H_2}}}},$$

dolayısıyla

$$r_3 = k_3 \theta = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{H_2}}}}.$$

Denklem (5) ile karşılaştırıldığında şu elde edilir:

$$C = \frac{k_1}{k_2}.$$

Birimi Pa^{-1} olduğundan $P_{H_2} C$ boyutsuzdur.

1.4

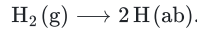
$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değeriyle ideal gaz denklemini kullanalım:

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V}{RT}.$$

Sabit hacim ve sıcaklıkta, gaz hâlindeki dihidrojenin tüketilme hızı şöyledir:

$$-\frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{Vv}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}.$$

Yüzey örtülme oranı sabit kaldığından yüzeyde hidrojen birikmez. Bu nedenle net süreç şöyledir:



Tüketilen her bir mol gaz için iki mol hidrojen atomu metalin iç hacmine girer. Yüzey alanına bölündüğünde,

$$A = \frac{2Vv}{RTS} = \frac{2(1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1})}{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2}.$$

Böylece,

$$A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}.$$

1.5

Belirtilen basınçta,

$$P_{H_2} C = (1.0 \times 10^2 \text{ Pa})(1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}) = 1.0 \times 10^4.$$

Dolayısıyla,

$$\theta = \frac{1}{1 + (P_{H_2} C)^{-1/2}} = \frac{1}{1 + 0.010} = 0.9901.$$

Her absorpsiyon olayında bir hidrojen atomu aktarılır. $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ kullanıldığında, molar absorpsiyon hızı ile yüzey merkezi başına hız arasında şu bağıntı vardır:

$$A = \frac{Nr_3}{N_A} = \frac{Nk_3\theta}{N_A}.$$

Buna göre, 1.4'teki yuvarlanmamış sonuç kullanılarak,

$$k_3 = \frac{AN_A}{N\theta} = \frac{(2.405 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2})(0.9901)} = 0.1125 \text{ s}^{-1}.$$

İki anlamlı rakamla,

$$k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

1.6

Denklem (5)'i şu şekilde yeniden yazalım:

$$r_3 = k_3 \frac{\sqrt{CP_{H_2}}}{1 + \sqrt{CP_{H_2}}}.$$

Grafikteki basınç aralığı boyunca,

$$CP_{H_2} \leq (2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1})(2.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}) = 6.25 \times 10^{-3} \ll 1.$$

Dolayısıyla yaklaşık olarak,

$$r_3 \simeq k_3 \sqrt{CP_{H_2}}.$$

Eğri orijinden başlar, basınç arttıkça yükselir ve aşağı doğru kavislidir. Bu özellikler (a)–(d) grubunu seçmemizi sağlar.

Değerlerin büyüklüğünü belirlemek için $P_{H_2} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ alalım. Bu durumda

$$\sqrt{CP_{H_2}} = \sqrt{(2.5 \times 10^3)(1.0 \times 10^{-6})} = 0.050,$$

ve tam ifade şu sonucu verir:

$$r_3 = (4.8 \times 10^{-2}) \frac{0.050}{1.050} = 2.29 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Düşük basınç yaklaşımı $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ değerini verir; bu, **(b) eğrisinin** ölçeğiyle örtüşür. Dolayısıyla,

Grafik (b).

Çözüm, resmi çözümlerle karşılaştırılarak kontrol edildi.

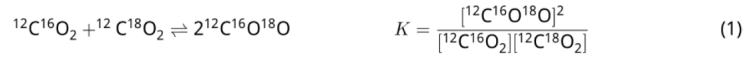
Soru 2: İzotop Zaman Kapsülü



CH_4 ve CH_3D gibi yalnızca izotop bileşimleri bakımından farklılık gösteren moleküler türlere izotopolog denir. İzotopologların aynı kimyasal özelliklere sahip olduğu kabul edilir. Ancak doğada küçük bir farklılık vardır.

Bu soruda gösterilen tüm maddelerin gaz fazında olduğunu varsayın.

Aşağıdaki dengeyi ele alalım:



Bir sistemin olası mikroskobik durumlarının sayısı, W , arttıkça entropisi, S , artar:

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

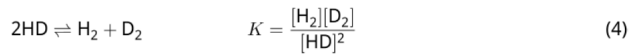
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ve $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ için $W = 1$ 'dir. Buna karşılık, bir $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molekülü için $W = 2$ 'dir; çünkü bu moleküldeki oksijen atomları birbirinden ayırt edilebilir. Denklem 1'de gösterilen dengenin sağ tarafında iki $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molekülü bulunduğundan, $W = 2^2 = 4$ 'tür.

2.1 Denklem 3'ün entalpi değişimi, ΔH , sıcaklıktan bağımsız olarak pozitifdir.



Denklem 3 için çok düşük ($T \rightarrow 0$ durumunu düşünün) ve çok yüksek ($T \rightarrow +\infty$ durumunu düşünün) sıcaklıklardaki denge sabitlerini, K , **hesaplayın**. Tepkimenin bu sıcaklıklarda değişmeden kaldığını ve yüksek sıcaklıklarda ΔH 'nin sabit bir değere yakınsadığını varsayın.

Aşağıdaki sürecin ΔH değeri moleküler titreşimlerle açıklanabilir.



$T = 0 \text{ K}$ 'de, titreşim frekansı ν [s^{-1}] olan iki atomlu bir molekülün titreşim enerjisi şöyle ifade edilir:

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Burada k kuvvet sabiti, μ ise indirgenmiş küttedir. İndirgenmiş kütle, iki atomlu moleküldeki iki atomun kütleleri olan m_1 ve m_2 cinsinden şöyle ifade edilir:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

2.2 H_2 'nin titreşimi dalga sayısı cinsinden ifade edildiğinde 4161.0 cm^{-1} 'dir.

Aşağıdaki denklemin $T = 0 \text{ K}$ 'teki ΔH değerini J mol^{-1} biriminde **hesaplayın**.



Şunları varsayın:

- ΔH 'ye yalnızca titreşim enerjisi katkıda bulunur.
- H_2 , HD ve D_2 için k değerleri aynıdır.
- H 'nin kütlesi 1 Da , D 'nin kütlesi ise 2 Da 'dır.

Dengedeki bir sistemde H_2 , HD ve D_2 'nin mol oranları sıcaklığa bağlıdır. Burada Δ_{D_2} , D_2 'nin mol oranındaki değişim olarak tanımlanır.

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Burada R_{D_2} , numunedeki $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ oranını; $R_{\text{D}_2}^*$ ise $T \rightarrow +\infty$ durumundaki $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ oranını ifade eder. $T \rightarrow +\infty$ durumunda izotop dağılımının rastgele hâle geldiğine dikkat edilmelidir.

2.3 İzotop değişimi, denklem 4'teki K 'nin 0.300 olduğu sıcaklıkta dengedeyken, doğal D bolluğu için Δ_{D_2} 'yi **hesaplayın**. D ve H 'nin doğal bolluk oranlarının sırasıyla 1.5576×10^{-4} ve $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ olduğunu varsayın.

Genel olarak, bir molekülde iki ağır izotop atomu içeren, iki kez izotopik olarak süstitüe olmuş izotopoloğun mol oranı sıcaklık azaldıkça artar. Aşağıda $\text{CO}_2[44]$ ve $\text{CO}_2[47]$ olarak gösterilen, molekül ağırlıkları 44 ve 47 olan CO_2 moleküllerinin mol oranını ele alalım. Δ_{47} niceliği şöyle tanımlanır:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} , numunedeki $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ oranını; R_{47}^* ise $T \rightarrow +\infty$ durumundaki $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ oranını ifade eder. Karbon ve oksijen atomlarının doğal bollukları aşağıda gösterilmiştir; burada gösterilmeyen izotopları ihmal edin.

	^{12}C	^{13}C	
doğal bolluk	0.988888	0.011112	

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
doğal bolluk	0.997621	0.0003790	0.0020000

Δ_{47} 'nin sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki gibi belirlenmiştir; burada T , K biriminde mutlak sıcaklıktır:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

2.4 Antarktika deniz tabanından elde edilen fosil planktonun Δ_{47} değeri 4.50865×10^{-5} bulunmuştur.

Bu R_{47} değerini kullanarak sıcaklığı **tahmin edin**. Bu sıcaklık, planktonun yaşadığı dönemdeki hava sıcaklığı olarak yorumlanır. Hesaplama yalnızca $\text{CO}_2[47]$ 'nin en yaygın izotopoloğunu dikkate alın.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1: $\lim_{T \rightarrow 0} K = 0$, $\lim_{T \rightarrow +\infty} K = 2$.
- 2.2: Tepkimenin yazıldığı biçimiyle molü başına $\Delta H(0) = -6.208 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1}$.
- 2.3: $\Delta_{\text{D}_2} = 0.199925 \dots \approx 0.200$; bu, oranın rastgele dağılımdaki değerine göre 20.0% artmasına karşılık gelir.
- 2.4: Kastedilen $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ okumasıyla, $T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ \text{C}$. Sayı doğrudan Δ_{47} olarak okunursa, denklem 11'i sağlayan **gerçek bir sıcaklık yoktur**.

Çözüm

2.1

Denkleştirilmiş izotop değişim tepkimesi şöyledir:



Türler; dihidrojen H_2 , $[\text{1H}][\text{1H}]$; döteryum iyodür DI , $[\text{2H}]\text{I}$; hidrojen döterür HD , $[\text{1H}][\text{2H}]$; ve hidrojen iyodür HI , $[\text{1H}]\text{I}$ şeklindedir.

Termodinamik bağıntı şöyledir:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$

Çok düşük sıcaklıkta, pozitif tepkime entalpisi ürünleri enerji bakımından elverişsiz kılar. Entalpi terimi baskındır; dolayısıyla

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} K = 0}.$$

Çok yüksek sıcaklıkta, entalpinin varsayılan sonlu limit değeri $\Delta H^\circ/(RT) \rightarrow 0$ sonucunu verir ve izotop dağılımı rastgele hâle gelir.

Atomik D/H oranını r ile gösterelim. Rastgele süstitüsyon şu sonucu verir:

$$\frac{[\text{HD}]}{[\text{H}_2]} = 2r, \quad \frac{[\text{DI}]}{[\text{HI}]} = r.$$

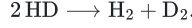
İlk orandaki iki çarpanı, iki hidrojen konumundan herhangi birinde döteryum bulunabilmesinden kaynaklanır. Bu nedenle,

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} K = \frac{2r}{r} = 2.$$

Bu istatistiksel çarpan, $R \ln 2$ büyüklüğünde bir entropi katkısına karşılık gelir.

2.2

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Döteryum gazının, D_2 , SMILES gösterimi $[\text{2H}][\text{2H}]$ şeklindedir.

Verilen atom kütleleri kullanıldığında,

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2} &= \frac{1 \times 1}{1 + 1} = \frac{1}{2} \text{ Da}, \\ \mu_{\text{HD}} &= \frac{1 \times 2}{1 + 2} = \frac{2}{3} \text{ Da}, \quad \mu_{\text{D}_2} = \frac{2 \times 2}{2 + 2} = 1 \text{ Da}. \end{aligned}$$

Kuvvet sabitleri aynı olduğundan, hem frekans hem de dalga sayısı $\mu^{-1/2}$ ile orantılıdır. Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{HD}} &= 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{2/3}} = 4161.0 \frac{\sqrt{3}}{2} = 3603.53 \text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{\text{D}_2} &= 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{1}} = \frac{4161.0}{\sqrt{2}} = 2942.27 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

0 K'de her molekül, sıfır noktası titreşim enerjisi olan $E = \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}$ kadar katkıda bulunur. Böylece,

$$\begin{aligned} \Delta H(0) &= \frac{N_A h c}{2} (\tilde{\nu}_{\text{H}_2} + \tilde{\nu}_{\text{D}_2} - 2\tilde{\nu}_{\text{HD}}) \\ &= \frac{N_A h c}{2} (4.1610 \times 10^5 \text{ m}^{-1}) \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{3} \right). \end{aligned}$$

Standart sabitler olan

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

kullanıldığında şu sonuç elde edilir:

$$\Delta H(0) = -620.8 \text{ J mol}^{-1}.$$

Bu değer, yazıldığı biçimiyle 2 mol HD tüketen tepkimenin molü başıdır. Ürünlerin toplam sıfır noktası enerjisi daha düşüktür.

2.3

Şu denge için

$$2 \text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2, \quad K = \frac{[\text{H}_2][\text{D}_2]}{[\text{HD}]^2} = 0.300,$$

atom kesirlerini şöyle yazalım:

$$p = 1.5576 \times 10^{-4} \quad (\text{D}), \quad q = 1 - p \quad (\text{H}).$$

Rastgele bir dağılımda H_2 , HD ve D_2 'nin molekül kesirleri sırasıyla q^2 , $2pq$ ve p^2 'dir. Dolayısıyla,

$$R_{\text{D}_2}^* = \frac{p^2}{q^2} = 2.42687372 \times 10^{-8}.$$

$K = 0.300$ 'de izotop korunumunu tam olarak hesaba katmak için, toplam molekül sayısını bire normalize ederek D_2 'nin dengedeki mol kesirini x ile gösterelim. Döteryumun korunumu ve normalizasyon şu bağıntıları verir:

$$x_{\text{HD}} = 2(p - x), \quad x_{\text{H}_2} = 1 - 2p + x.$$

Denge ifadesinde yerine konulduğunda,

$$0.300 = \frac{x(1 - 2p + x)}{4(p - x)^2}.$$

Eşdeğer olarak,

$$(1 - 4K)x^2 + (1 - 2p + 8Kp)x - 4Kp^2 = 0.$$

Fiziksel olarak kabul edilebilir olan $0 \leq x \leq p$ aralığındaki kök şu değerleri verir:

$$\begin{aligned} x_{\text{D}_2} &= 2.91115995 \times 10^{-8}, \\ x_{\text{HD}} &= 3.11461777 \times 10^{-4}, \quad x_{\text{H}_2} = 0.9996885091. \end{aligned}$$

Bu nedenle,

$$R_{D_2} = \frac{x_{D_2}}{x_{H_2}} = 2.91206703 \times 10^{-8},$$

ve

$$\Delta_{D_2} = \frac{2.91206703 \times 10^{-8}}{2.42687372 \times 10^{-8}} - 1 = 0.199925 \dots \approx 0.200.$$

Seyreltik döteryum yaklaşımı, uygun hassasiyette aynı sonucu verir:

$$R_{D_2} \approx K \left(\frac{2p}{q} \right)^2 = 4KR_{D_2}^*, \quad \Delta_{D_2} \approx 4K - 1 = 0.200.$$

2.4

Basılı metindeki iki etiketın yorumlanması gerekir. Karbon tablosunun ikinci başlığı ^{13}O yerine ^{13}C olmalıdır. Ayrıca ölçülen değer, "bu R_{47} değerini kullanarak" yönergesiyle tutarlı olacak şekilde $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ olarak yorumlanmalıdır. Metni doğrudan okumanın verdiği diğer olasılık aşağıda kontrol edilmiştir.

Karbon izotoplarının bolluklarını c_{12} , c_{13} , oksijen izotoplarının bolluklarını ise o_{16} , o_{17} , o_{18} ile gösterelim.

Karbondiyoksit-44, SMILES gösterimi $[16\text{O}]=[12\text{C}]=[16\text{O}]$ olan $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 'dir. Rastgele dağılımdaki bolluğu şöyledir:

$$P_{44} = c_{12}o_{16}^2.$$

Kütlesi 47 olan olası karbondiyoksit izotopologları şunlardır:

Karbondiyoksit izotopoloğu	SMILES	Rastgele dağılımdaki bolluk
Karbon-13, oksijen-16 ve oksijen-18 içeren $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$[16\text{O}]=[13\text{C}]=[18\text{O}]$	$2c_{13}o_{16}o_{18} = 4.43423 \times 10^{-5}$
Karbon-12, oksijen-17 ve oksijen-18 içeren $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$[17\text{O}]=[12\text{C}]=[18\text{O}]$	$2c_{12}o_{17}o_{18} = 1.49915 \times 10^{-6}$
Karbon-13 ve iki oksijen-17 atomu içeren $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$	$[17\text{O}]=[13\text{C}]=[17\text{O}]$	$c_{13}o_{17}^2 = 1.59614 \times 10^{-9}$

Bu moleküller doğrusaldır. Farklı oksijen izotopları için iki çarpanı, izotopların oksijen konumlarına yerleşebileceği iki olası düzeni hesaba katar.

Dolayısıyla, kütlesi 47 olan en yaygın izotopolog $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 'dur. Yönergede belirtildiği gibi yalnızca bu tür dikkate alındığında,

$$\begin{aligned} R_{47}^* &= \frac{2c_{13}o_{16}o_{18}}{c_{12}o_{16}^2} \\ &= 2 \frac{0.011112}{0.988888} \frac{0.0020000}{0.997621} \\ &= 4.505464112 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Buna göre numune için

$$\Delta_{47} = \frac{4.50865 \times 10^{-5}}{4.505464112 \times 10^{-5}} - 1 = 7.07116413 \times 10^{-4}.$$

Denklem 11 yeniden düzenlendiğinde,

$$T = \sqrt{\frac{36.2 \text{ K}^2}{\Delta_{47} - 2.920 \times 10^{-4}}}.$$

Dolayısıyla,

$$T = \sqrt{\frac{36.2}{7.07116413 \times 10^{-4} - 2.920 \times 10^{-4}}} \text{ K} = 295.304 \text{ K}.$$

Böylece tahmin edilen hava sıcaklığı şöyledir:

$$T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ\text{C}.$$

Basılı sayı bunun yerine doğrudan $\Delta_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ olarak alınsaydı,

$$\Delta_{47} < 2.920 \times 10^{-4},$$

olurdu; oysa denklem 11, sonlu ve pozitif her sıcaklıkta $\Delta_{47} > 2.920 \times 10^{-4}$ olmasını gerektirir. Dolayısıyla bu okumada **gerçek bir sıcaklık yoktur**.

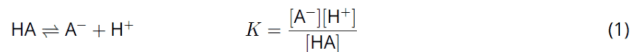
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Lambert–Beer Yasası?

Bu soruda, küvetin ve çözücünün ışığı soğurmasını ihmal ediniz. Tüm çözeltilerin ve gazların sıcaklıkları 25°C 'de sabit tutulmaktadır.

BÖLÜM A

HA ve NaA kullanılarak sulu bir X çözeltisi hazırlanmıştır. X çözeltisindeki $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$ ve $[\text{H}^+]$ derişimleri sırasıyla $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ve $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ olup aşağıdaki asit-baz dengesi aracılığıyla birbiriyle ilişkilidir:



Bölüm A'da optik yol uzunluğu l 'dir. Seyreltme sırasında meydana gelen yoğunluk değişimini ihmal ediniz. Denklem 1 dışında hiçbir kimyasal tepkimenin gerçekleşmediğini varsayınız.

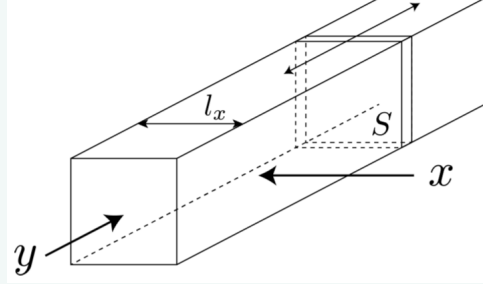
3.1 X çözeltisinin λ_1 dalga boyundaki absorpsansı A_1 olarak ölçülmüştür. Ardından X çözeltisi, $pH = 2.500$ olan hidroklorik asit kullanılarak başlangıç hacminin iki katına seyreltilmiştir. Seyreltmeden sonra λ_1 dalga boyundaki absorpsans yine A_1 olmuştur. ε_{HA} ve ε_{A^-} , λ_1 dalga boyunda sırasıyla HA ve A^- türlerinin soğurma katsayılarını göstermek üzere, $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ oranını belirleyiniz.

BÖLÜM B

Gaz fazındaki aşağıdaki dengeyi ele alalım:



Kesit alanı S olan saydam, hareketli bir duvara sahip dikdörtgenler prizması biçimindeki bir kaba (aşağıdaki şekle bakınız), P basıncında saf D gazı doldurulur ve toplam basınç P 'de tutulurken dengeye ulaşılır. Gazın absorpsansı $A = \varepsilon(n/V)l$ olup burada ε , n , V ve l sırasıyla soğurma katsayısını, gazın mol cinsinden miktarını, gazın hacmini ve optik yol uzunluğunu gösterir. Gaz karışımının tüm bileşenlerinin ideal gaz gibi davrandığını varsayınız.



Gerekirse aşağıdaki tanımları kullanınız.

	Başlangıç durumu		Dengeye ulaşıldıktan sonra	
	D	M	D	M
Kısmi basınç	P	0	p_D	p_M
Mol cinsinden miktar	n_0	0	n_D	n_M
Hacim	V_0		V	

3.2 Gazın λ_{B1} dalga boyunda x yönünden ($l = l_x$) ölçülen absorpsansı, hem başlangıç durumunda hem de dengeye ulaşıldıktan sonra A_{B1} olarak bulunmuştur. ε_D ve ε_M , sırasıyla D ve M türlerinin soğurma katsayılarını göstermek üzere, λ_{B1} dalga boyundaki $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ oranını belirleyiniz.

3.3 Gazın λ_{B2} dalga boyunda y yönünden ölçülen absorpsansı, hem başlangıç durumunda ($l = l_y$) hem de dengeye ulaşıldıktan sonra ($l = l_y$) A_{B2} olarak bulunmuştur. λ_{B2} dalga boyundaki $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ oranını belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1:** λ_1 dalga boyunda $\frac{\varepsilon_{HA}}{\varepsilon_{A^-}} = 8.99$.
- **3.2:** λ_{B1} dalga boyunda $\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 1$.
- **3.3:** λ_{B2} dalga boyunda $\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 2$.

Çözüm

Harflerle gösterilen kimyasal türlerin kimlikleri belirtilmediğinden, bunlara özgül molekül adları ve SMILES gösterimleri atanamaz. Hidrojen iyonu H^+ , protondur: $[H^+]$.

Işığın soğuran türlerden oluşan bir karışımda, türlerin ayrı ayrı absorpsansları toplanır:

$$A = l \sum_i \varepsilon_i c_i.$$

3.1

Asit-baz dengesi şöyledir:



Başlangıç derişimlerinden,

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-4})}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Sıcaklık sabit kaldığından, bu denge sabiti karıştırılmadan sonra da geçerlidir.

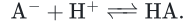
Eklenen hidroklorik asidin hidrojen iyonu derişimi, hesaplamada yuvarlama hatalarını önlemek için ek basamaklar korunarak,

$$[H^+]_{\text{acid}} = 10^{-2.500} \text{ mol L}^{-1} = 3.16228 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

olarak bulunur. Hacmin iki katına çıkarılması, bu asitten başlangıç hacmine eşit hacimde eklenmesini gerektirir. Bu nedenle, yalnızca seyreltme dikkate alındığında hesaplanan derişimler şöyledir:

$$\begin{aligned} \text{mix} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_{\text{mix}} &= 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_{\text{mix}} &= \frac{1.00 \times 10^{-4} + 3.16228 \times 10^{-3}}{2} \\ &= 1.63114 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Denge, protonlanma yoluyla yeniden kurulur:



Protonlanan A^- türünün derişimi u olsun. Tüm derişimler ve u , mol L^{-1} cinsinden ifade edildiğinde,

$$\begin{aligned} f &= 5.00 \times 10^{-3} - u, \\ [\text{HA}]_f &= 5.00 \times 10^{-4} + u, \\ [\text{H}^+]_f &= 1.63114 \times 10^{-3} - u. \end{aligned}$$

Bu ifadeler denge bağıntısında yerine konulduğunda,

$$\frac{(5.00 \times 10^{-3} - u)(1.63114 \times 10^{-3} - u)}{5.00 \times 10^{-4} + u} = 1.00 \times 10^{-3}.$$

Yuvarlanmamış girdi değerleri kullanıldığında, fiziksel olarak kabul edilebilir kök şöyledir:

$$u = 1.188237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Böylece, yuvarlama hatalarını önlemek için ek basamaklar korunarak,

$$\begin{aligned} f &= 3.811763 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_f &= 1.688237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_f &= 4.429019 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Aynı optik yol uzunluğunda absorbanların eşit olması şu koşulu gerektirir:

$$\varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_i + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_i = \varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_f + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_f.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{\text{HA}}}{\varepsilon_{\text{A}^-}} &= \frac{[\text{A}^-]_i - [\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f - [\text{HA}]_i} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-2} - 3.811763 \times 10^{-3}}{1.688237 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3}} \\ &= 8.99143 \dots \\ &= \boxed{8.99}. \end{aligned}$$

3.2

Gaz fazındaki denge şöyledir:



x yönünde optik yol uzunluğu l_x sabittir. Başlangıçta ideal gaz denkleminde,

$$\frac{n_0}{V_0} = \frac{P}{RT},$$

dolayısıyla başlangıç absorbanı,

$$A_{\text{B1},i} = \varepsilon_{\text{D}} \frac{P}{RT} l_x.$$

Dengede,

$$A_{\text{B1},f} = \left(\varepsilon_{\text{D}} \frac{p_{\text{D}}}{RT} + \varepsilon_{\text{M}} \frac{p_{\text{M}}}{RT} \right) l_x.$$

Absorbanslar eşitlenip $l_x/(RT)$ sadeleştirildiğinde,

$$\varepsilon_{\text{D}} P = \varepsilon_{\text{D}} p_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} p_{\text{M}}.$$

Toplam basınç P olarak kaldığından,

$$P = p_{\text{D}} + p_{\text{M}}.$$

Böylece,

$$(\varepsilon_{\text{D}} - \varepsilon_{\text{M}}) p_{\text{M}} = 0.$$

Ayrışma sonucunda sıfırdan farklı miktarda M oluştuğundan,

$$\boxed{\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{\varepsilon_{\text{M}}} = 1}.$$

Sabit basınç ve sıcaklıkta toplam molar derişim sabit kalır. Bu nedenle, eşit soğurma katsayıları sabit optik yol boyunca absorbanın değişmemesini sağlar.

3.3

y yönünde, hareketli duvar yer değiştirdikçe optik yol uzunluğu değişir. Kesit alanı S sabit olduğundan,

$$V_0 = S l_{y0}, \quad V = S l_y.$$

Bu nedenle başlangıç absorbanı şöyledir:

$$A_{B2,i} = \varepsilon_D \frac{n_D}{V_0} l_{y0} = \frac{\varepsilon_D n_D}{S}.$$

Dengede,

$$\begin{aligned} A_{B2,f} &= \left(\varepsilon_D \frac{n_D}{V} + \varepsilon_M \frac{n_M}{V} \right) l_y \\ &= \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{S}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla absorbansların eşit olması şu koşulu gerektirir:

$$\varepsilon_D n_D = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M.$$

D $\rightleftharpoons$ 2 M tepkimesinin stokiometrisinden,

$$n_0 = n_D + \frac{n_M}{2}.$$

Bu madde denkliği yerine konulduğunda,

$$\varepsilon_D \left(n_D + \frac{n_M}{2} \right) = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M,$$

ve dolayısıyla

$$\left(\frac{\varepsilon_D}{2} - \varepsilon_M \right) n_M = 0.$$

$n_M > 0$ olduğundan,

$$\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 2.$$

Bu yön boyunca $l_y/V = 1/S$ olduğundan, her bir mol D, kendisinden oluşan iki mol M kadar ışık soğurmalıdır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

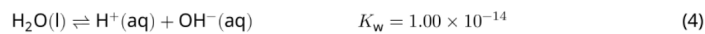
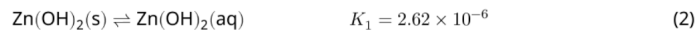
Soru 4: Çinkonun Redoks Kimyası



Çinko, pirinç ve çelik malzemelerde uzun zamandır alaşım bileşeni olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel atık sularda bulunan çinko, suyu zehirli maddelerden arındırmak için çöktürme yoluyla ayrılır; elde edilen çökelek ise metalik çinko olarak geri kazanılıp yeniden kullanılmak üzere indirgenir.

BÖLÜM A

Çinko hidroksitin $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 25 °C'deki çözünme dengesi ve ilgili denge sabitleri, 1–4 numaralı denklemlerde verilmiştir.



Çinkonun çözünürlüğü S (doymuş sulu çözeltideki çinko derişimi), 5 numaralı denklemde verilmiştir.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

4.1 1–4 numaralı denklemlerdeki dengeler kurulduğunda, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ derişiminin $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ ve $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ derişimleri arasında en büyük olduğu pH aralığını hesaplayınız.

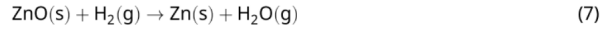
4.2 pH = 7.00 olan doymuş bir $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ sulu çözeltisi hazırlanmış ve süzölmüştür. Bu süzöntüye, pH değerini 12.00'ye yükseltmek için NaOH eklenmiştir. pH 7.00'den 12.00'ye yükseltirken çinkonun molce yüzde kaçının çöktüğünü hesaplayınız. Hacim ve sıcaklık derişimlerini ihmal ediniz.

BÖLÜM B

Ardından, geri kazanılan çinko hidroksit, aşağıdaki tepkimeye göre çinko oksit elde etmek üzere ısıtılır:

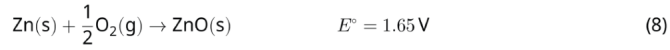


Çinko oksit daha sonra hidrojenle tepkimeye sokularak metalik çinkoya indirgenir:



4.3 Hidrojen basıncı 1 bar'da sabit tutulurken (7) numaralı tepkimenin ilerleyebilmesi için oluşan su buharının kısmi basıncını düşürmek gerekir. (7) numaralı tepkimenin 300 °C'de ilerlemesine olanak sağlayan su buharı kısmi basıncının üst sınırını hesaplayınız. Burada, 300 °C'de ve tüm gaz türleri için 1 bar basınçta çinko oksit ve su buharının Gibbs oluşum enerjileri sırasıyla $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak verilmiştir.

Metalik çinko, metal-hava pillerinde negatif elektrot (anot) malzemesi olarak kullanılır. Elektrot, Zn ve ZnO'dan oluşur. Elektrik üretmek için aşağıdaki redoks tepkimesini kullanır; 25 °C'de ve 1 bar basınçta elektromotor kuvveti (e.m.k.) E° 'dir.



4.4 Bir çinko-hava pili, 24 saat boyunca 20 mA akımla deşarj edilmiştir. Pilin negatif elektrodunun (anot) kütlesindeki değişimi hesaplayınız.



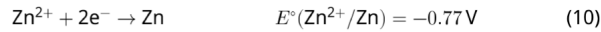
Fuji Dağı

4.5 Bir çinko-hava pilin e.m.k.'sının çevre koşullarına bağlı değişimini ele alınız. Sıcaklığın ve rakımın sırasıyla -38 °C (şubat) ve 3776 m olduğu Fuji Dağı'nın zirvesindeki e.m.k.'yı **hesaplayınız**. Atmosfer basıncı,

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

bağıntısıyla, h [m] rakımında ve T [°C] sıcaklığında ifade edilir. Atmosferdeki oksijenin mol oranı %21'dir. (8) numaralı tepkimenin -38 °C ve 1 bar'daki Gibbs enerjisi değişimi $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir.

4.6 (6) numaralı tepkimenin 25 °C'deki Gibbs enerjisi değişimini hesaplayınız. 25 °C ve 1 bar'daki standart indirgenme potansiyelleri $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ ve $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 'nun sırasıyla (10) ve (11)'de verildiğine dikkat ediniz.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1:** $8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80$. Çözünmüş nötr türün derişimi, sınırların arasında diğer türlerin her birininkinden kesin olarak daha büyüktür; her bir sınırda başka bir türün derişimine eşittir.
- 4.2:** Çinkonun 99.48% 'i çöker.
- 4.3:** Su buharı basıncının sınır değeri $4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}$ 'dir. İleri yöndeki indirgenme için basıncın bu sınırın altında olması gerekir.
- 4.4:** $\Delta m = +0.143 \text{ g}$: anodun kütlesi artar.
- 4.5:** $E = 1.68 \text{ V}$.
- 4.6:** $\Delta_r G^\circ = +3.38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Çözüm

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ve $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$ değerlerini kullanınız. Saf katıların ve sıvı suyun aktiviteleri birdir; gaz aktiviteleri, $p^\circ = 1 \text{ bar}$ olmak üzere p/p° 'dir.

Aşağıda kullanılan tür adları ve SMILES gösterimleri şunlardır: çinko(II) iyonu $[\text{Zn}^{2+}]$, hidroksit iyonu $[\text{OH}^-]$, hidrojen iyonu $[\text{H}^+]$, su o, hidrojen $[\text{H}]$ $[\text{H}]$, oksijen $\text{O}=\text{O}$ ve sodyum hidroksit $[\text{Na}^+]$ $[\text{OH}^-]$. Çözünmüş çinko hidroksit, koordinatif bağ içeren $[\text{OH}^-] \rightarrow [\text{Zn}^{2+}] \leftarrow [\text{OH}^-]$ SMILES gösterimiyle; tetrahidroksoçinkat(II) ise $[\text{OH}^-] \rightarrow [\text{Zn}^{2+}] (\leftarrow [\text{OH}^-]) (\leftarrow [\text{OH}^-]) \leftarrow [\text{OH}^-] \leftarrow [\text{OH}^-]$ ile gösterilebilir. Bu gösterimler çözücü koordinasyonunu içermez ve

tetrahidroksöçinkatın tetrahedral koordinasyon geometrisini kodlamaz. Katı fazlar, tekil moleküler SMILES gösterimleri yerine uzanımlı yapılara sahiptir.

4.1

Şöyle tanımlayalım:

$$x = \frac{[\text{OH}^-]}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Üç çözünme dengesi şu bağıntıları verir:

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} = \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c^\circ} = K_1, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{c^\circ} = K_2 x^2,$$

burada

$$K_{\text{sp}} = 1.74 \times 10^{-17}, \quad K_1 = 2.62 \times 10^{-6}, \quad K_2 = 6.47 \times 10^{-2}.$$

Çözünmüş nötr türün en yüksek derişime sahip olması için her iki koşul da sağlanmalıdır:

$$K_1 \geq \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad K_1 \geq K_2 x^2.$$

Dolayısıyla,

$$\sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{K_1}} \leq x \leq \sqrt{\frac{K_1}{K_2}},$$

veya

$$2.577 \times 10^{-6} \leq x \leq 6.364 \times 10^{-3}.$$

$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ olduğundan,

$$\text{pH} = 14.00 + \log_{10} x.$$

Böylece,

$$\boxed{8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80}.$$

Alt sınırdan $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}^{2+}]$; üst sınırdan ise $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$ olur. Aralığın iç kısmında nötr türün derişimi diğer türlerin her birininkinden kesin olarak daha büyüktür.

4.2

Doygunluktaki toplam çözünmüş çinko derişimi şöyledir:

$$S = c^\circ \left(\frac{K_{\text{sp}}}{x^2} + K_1 + K_2 x^2 \right).$$

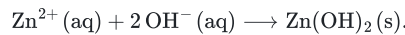
pH 7.00 iken $x = 10^{-7}$ olduğundan,

$$\begin{aligned} S_7 &= \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-14}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-14}) \right) \text{mol L}^{-1} \\ &= 1.74262 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

pH 12.00 iken $x = 10^{-2}$ olup şu sonuç elde edilir:

$$\begin{aligned} S_{12} &= \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-4}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-4}) \right) \text{mol L}^{-1} \\ &= 9.09000 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Çökelme esas olarak şu tepkimeyle gerçekleşir:

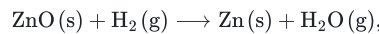


Hacim değişmediği için çöken kesir, çözünmüş derişimdeki azalmanın başlangıç değerine bölünmesiyle bulunur:

$$\begin{aligned} \% \text{ çöken} &= 100 \left(1 - \frac{S_{12}}{S_7} \right) \\ &= 100 \left(1 - \frac{9.09000 \times 10^{-6}}{1.74262 \times 10^{-3}} \right) \\ &= \boxed{99.48\%}. \end{aligned}$$

Bu hesaplama, son pH değerinde tetrahidroksöçinkat olarak çözünmüş hâlide kalan çinkoyu da hesaba katar.

4.3



tepkimesi için 300 °C'deki standart Gibbs enerjisi derişimi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f G^\circ(\text{ZnO}(\text{s})) \\ &= (-220) - (-290) \\ &= +70.0 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Elementel maddelerin standart Gibbs oluşum enerjileri sıfırdır. Tepkime bölümü şöyledir:

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

Sınır basıncında $\Delta_r G = 0$ olur:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q.$$

$T = 573.15 \text{ K}$ ve $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ kullanılarak,

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2\text{O},\text{lim}} &= (1 \text{ bar}) \exp\left(-\frac{70000}{8.314(573.15)}\right) \\ &= 4.17 \times 10^{-7} \text{ bar}. \end{aligned}$$

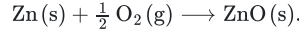
Dolayısıyla ileri yöndeki indirgenme için şu koşul gerekir:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} < 4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}.$$

Eşitlik, dengeye karşılık gelir.

4.4

Toplam deşarj tepkimesi şöyledir:



Çinkonun yükseltgenme basamağı 0'dan +2'ye değiştiğinden, dönüşen her bir mol çinko için iki mol elektron aktarılır.

Geçen yük şöyledir:

$$Q = It = (0.020 \text{ A})(24 \times 3600 \text{ s}) = 1728 \text{ C}.$$

Böylece,

$$n_{\text{Zn,converted}} = \frac{Q}{2F} = \frac{1728}{2(96485)} = 8.955 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Elektrot hem çinko hem de çinko oksit içerir. Çinko elektrot içinde kalırken, yükseltgenen her çinko atomu başına bir oksijen atomu elektrota katılır. Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} \Delta m &= n_{\text{Zn,converted}} [M(\text{ZnO}) - M(\text{Zn})] \\ &= n_{\text{Zn,converted}} M(\text{O}) \\ &= (8.955 \times 10^{-3})(16.00) \\ &= \boxed{+0.143 \text{ g}}. \end{aligned}$$

Anodun kütlesi artar.

4.5

Önce atmosfer basıncını hesaplayalım:

$$\begin{aligned} P &= 1.013 \left(1 - \frac{0.0065(3776)}{-38 + 0.0065(3776) + 273.15} \right)^{5.257} \text{ bar} \\ &= 0.6011 \text{ bar}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla oksijenin kısmi basıncı şöyledir:

$$p_{\text{O}_2} = 0.21P = 0.1262 \text{ bar}.$$

-38°C 'de $T = 235.15 \text{ K}$ 'dir. Bu sıcaklıktaki standart e.m.k.'yı verilen Gibbs enerjisinden elde edelim:

$$\begin{aligned} E^\circ(T) &= -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2F} = \frac{326000}{2(96485)} = 1.6894 \text{ V}. \\ \text{Zn(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) &\longrightarrow \text{ZnO(s)}, \end{aligned}$$

tepkimesi için tepkime bölümü şöyledir:

$$Q = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)^{-1/2}.$$

Buna göre Nernst denklemi şu sonucu verir:

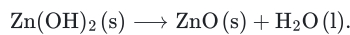
$$\begin{aligned} E &= E^\circ(T) - \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= E^\circ(T) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \\ &= 1.6894 + \frac{8.314(235.15)}{4(96485)} \ln(0.1262) \\ &= 1.6789 \text{ V}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{E = 1.68 \text{ V}}.$$

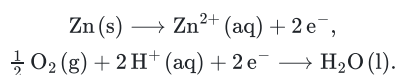
4.6

Hedef tepkime şöyledir:

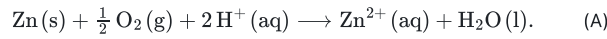


25°C 'de bir Hess çevrimi oluşturalım.

Önce çinkonun yükseltgenmesini oksijenin indirgenmesiyle birleştirelim:



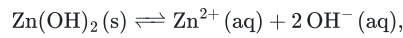
Bunların toplamı şöyledir:



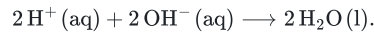
Hücre potansiyeli ve buna karşılık gelen Gibbs enerjisi şöyledir:

$$E_A^\circ = 1.23 - (-0.77) = 2.00 \text{ V},$$
$$\Delta G_A^\circ = -2FE_A^\circ = -385.94 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

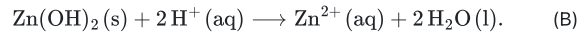
Ardından çözünme tepkimesini,



nötralleşme tepkimesiyle birleştirelim:



Elde edilen tepkime şöyledir:



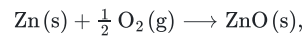
Bu tepkimenin denge sabiti şöyledir:

$$K_B = \frac{K_{\text{sp}}}{K_w^2} = \frac{1.74 \times 10^{-17}}{(1.00 \times 10^{-14})^2} = 1.74 \times 10^{11}.$$

Dolayısıyla,

$$\Delta G_B^\circ = -RT \ln K_B$$
$$= -8.314(298.15) \ln(1.74 \times 10^{11})$$
$$= -64.16 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

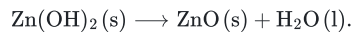
Son olarak, (8) numaralı tepkime şöyledir:



ve bu tepkime için

$$\Delta G_8^\circ = -2F(1.65) = -318.40 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

(B) tepkimesi, (A) tepkimesinin tersi ve (8) numaralı tepkime toplandığında iyonlar, oksijen ve metalik çinko sadeleşir; geriye tam olarak şu tepkime kalır:



Böylece,

$$\Delta G_6^\circ = \Delta G_B^\circ - \Delta G_A^\circ + \Delta G_8^\circ$$
$$= -64.16 - (-385.94) - 318.40$$
$$= \boxed{+3.38 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

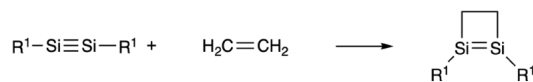
Soru 5: Gizemli Silisyum



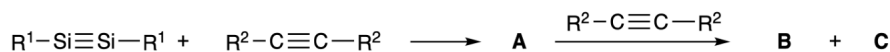
Silisyum da karbon gibi bir 14. grup elementi olmasına rağmen, özellikleri önemli ölçüde farklıdır.

BÖLÜM A

Karbon-karbon üçlü bağının aksine, $\text{R}^1\text{—Si}\equiv\text{Si—R}^1$ (R: organik süstitüent) formülüyle gösterilen bir bileşikteki silisyum-silisyum üçlü bağı son derece reaktiftir. Örneğin, etilenle tepkimeye girerek dört üyeli bir halka içeren halkalı bir ürün oluşturur.



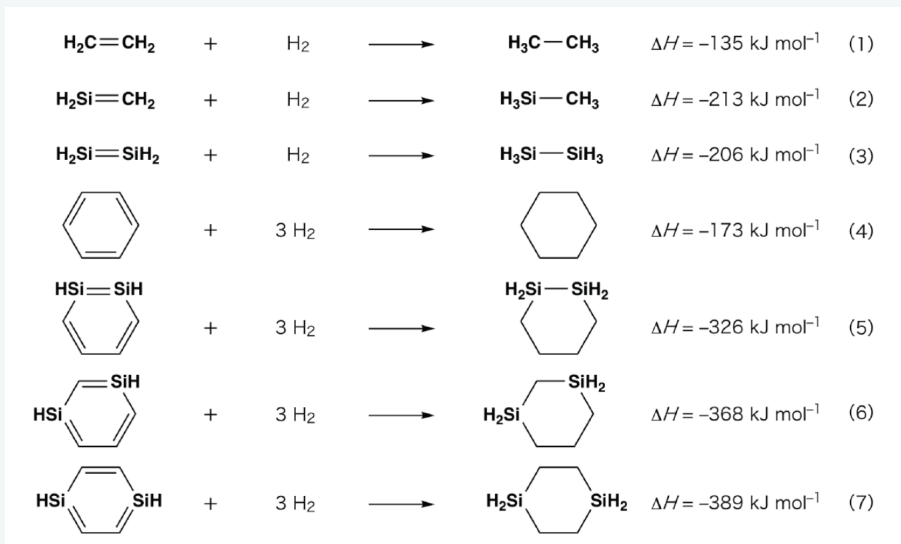
$R^1-Si\equiv Si-R^1$, bir alkinle ($R^2-C\equiv C-R^2$) tepkimeye sokulduğunda, ilk ara ürün olarak dört üyeli halkalı **A** bileşiği oluşur. Bir başka $R^2-C\equiv C-R^2$ molekülünün **A** ile tepkimeye girmesiyle, her ikisi de benzen benzeri halkalı konjuge yapılara sahip olan **B** ve **C** izomerleri elde edilir. Altı üyeli bir halka içeren ve $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ formülüyle gösterilebilen bu bileşikler, 'disilabenzenler' olarak adlandırılır.



İlgili altı üyeli Si_2C_4 halka iskeletlerinin ^{13}C NMR analizi, **B** için iki sinyal, **C** için ise bir sinyal gösterir.

5.1 Olası rezonans yapılarından birini kullanarak **A**, **B** ve **C** bileşiklerinin yapı formüllerini R^1 , R^2 , Si ve C ile **çiziniz**.

5.2 Aşağıda gösterilen doymamış sistemlerin bazı hidrojenasyon tepkimelerindeki entalpi değişimlerini dikkate alarak (Şekil 1), benzen ve **C** ($R^1 = R^2 = H$ durumu için) için aromatik kararlılık enerjisini (ASE) pozitif değerler olarak **hesaplayınız**.



Şekil 1

C bileşiğinin ksilendeki çözeltisi ısıtıldığında, izomerleşerek **D** ve **E** bileşiklerinin bir denge karışımını oluşturur. Mol oranı 50.0 °C'de **D** : **E** = 1 : 40.0 ve 120.0 °C'de **D** : **E** = 1 : 20.0'dir.

5.3 **D** bileşiğinin **E** bileşiğine dönüşümü için ΔH değerini **hesaplayınız**. ΔH 'nin sıcaklığa bağlı olmadığını varsayınız.

C bileşiğinin **D** ve **E** bileşiklerine izomerleşmesi, herhangi bir σ -bağı kırılmadan π -bağlarının σ -bağlarına dönüşmesiyle gerçekleşir. ^{13}C NMR analizi, **D** bileşiğinin Si_2C_4 iskeleti için bir sinyal, **E** bileşiğinin iskeleti için ise iki sinyal olduğunu ortaya koymuştur. **D** bileşiğinin iskeleti üç üyeli halka içermezken, **E** ortak bir kenarı paylaştan iki üç üyeli halka içerir.

5.4 **D** ve **E** bileşiklerinin yapı formüllerini R^1 , R^2 , Si ve C ile **çiziniz**

BÖLÜM B

Silisyum, flor gibi elektronegatif elementlerle yüksek koordinasyonlu bileşikler (> dört sübstituent) oluşturabilir. Metal florürlerin sıklıkla florlama reaktifi olarak kullanılması gibi, yüksek koordinasyonlu silisyum florürler de florlama reaktifi olarak işlev görür.

Na_2SiF_6 kullanılarak CCl_4 'ün florlama tepkimesi aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

Na_2SiF_6 çözeltisinin standardizasyonu:

- Hazırlama

Sulu çözelti **F**: 0.855 g Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) suda çözülür (toplam hacim: 200 mL).

Sulu çözelti **G**: 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ ($568.424 \text{ g mol}^{-1}$) suda çözülür (toplam hacim: 200 mL).

- İşlem

Ce^{3+} 'e koordine olan ksilenol turuncusu indikatör olarak kullanılarak, **F** çözeltisine (50.0 mL) **G** çözeltisinin damla damla eklenmesiyle çöktürme titrasyonu yapılır. 18.8 mL **G** çözeltisi eklendikten sonra çözeltinin rengi sarıdan macentaya döner. Oluşan çökelek, Ce^{3+} içeren ikili bir bileşiktir ve oluşan tek silisyum bileşiği $Si(OH)_4$ 'tür.

5.5 Na_2SiF_6 ile $Ce_2(SO_4)_3$ arasındaki tepkimenin denkleştirilmiş denklemini **yazınız**.

- CCl_4 'ün Na_2SiF_6 ile tepkimesi:

(Aşağıdaki işlemler sırasında *örneğin* buharlaşma yoluyla gerçekleşen madde kayıpları ihmal edilebilir düzeydedir.)

Na_2SiF_6 ($x \text{ [g]}$), CCl_4 'e (500.0 g) eklenmiş ve kapalı, basınca dayanıklı bir tepkime kabında 300°C'ye ısıtılmıştır. Tepkimeye girmeyen Na_2SiF_6 ve oluşan $NaCl$ süzülerek uzaklaştırılmıştır. Süzüntü, CCl_4 ile toplam hacmi 1.00 L olacak şekilde seyreltilmiştir (**H** çözeltisi). **H** çözeltisinin ^{29}Si ve ^{19}F NMR spektrumları, tek silisyum bileşiğinin SiF_4 olduğunu göstermiştir. ^{19}F NMR spektrumunda, SiF_4 'e ek olarak $CFCl_3$, CF_2Cl_2 , CF_3Cl ve CF_4 'e karşılık gelen sinyaller gözlenmiştir (bkz. Tablo 1). ^{19}F NMR spektrumundaki integral oranları, flor çekirdeklerinin sayısı ile orantılıdır.

Tablo 1

¹⁹ F NMR verileri	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl	CF ₄
İntegral oranı	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF₄, aşağıdaki denklem 8'e göre hidroliz olarak H₂SiF₆ oluşturur:



H çözeltisi (10 mL) fazla miktarda suya eklenmiş ve bunun sonucunda SiF₄ tamamen hidroliz olmuştur. Ayırma işleminden sonra, hidroliz sonucu sulu çözeltide oluşan H₂SiF₆ nötrleştirilmiş ve tamamen Na₂SiF₆'ya dönüştürülmüştür (sulu çözelti J).

İlk basamakta (altı çizili) süzülerek uzaklaştırılan, tepkimeye girmemiş Na₂SiF₆ ve NaCl çökeleği suda tamamen çözülerek sulu bir çözelti elde edilmiştir (K çözeltisi; 10.0 L).

Daha sonra G çözeltisi kullanılarak ek çöktürme titrasyonları gerçekleştirilmiş ve G ile yapılan titrasyonların dönüm noktaları aşağıdaki gibi bulunmuştur:

- J çözeltisi (tamamı) için: 61.6 mL.
- 100 mL K çözeltisi için: 44.4 mL.

Burada, ortamda NaCl veya SiO₂'nin birlikte bulunmasının çöktürme titrasyonunu etkilemediği belirtilmelidir.

5.6 Tepkime kabında oluşan NaCl'ün kütlesini (altı çizili bilgi) ve başlangıç maddesi olarak kullanılan Na₂SiF₆'nın kütlesini (*x* [g]) **hesaplayınız**.

5.7 Başlangıç maddesi olarak kullanılan CCl₄'ün %77.8'i tepkimeye girmemiştir. Oluşan CF₃Cl'ün kütlesini **hesaplayınız**.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki genel SMILES gösterimlerinde her [*:1] bir R¹ sübstitüentini, her [*:2] ise bir R² sübstitüentini temsil eder. Adlar, ana iskeletleri belirtir. D ve E'deki stereokimyasal işaretler, kafes yapılarının bağlı düzenlenişlerini belirtir; R grupları içindeki stereokimyayı belirtmez.

- 5.1**
- A:** sübstitüe **1,2-disilasiklobüta-1,3-dien**, [*:1][Si]1=[Si]([*:1])C([*:2])=C1[*:2].
- B:** sübstitüe **1,2-disilabenzen**, [*:1][Si]1=[Si]([*:1])C([*:2])=C([*:2])C([*:2])=C1[*:2].
- C:** sübstitüe **1,4-disilabenzen**, [*:1][Si]1=C([*:2])C([*:2])=[Si]([*:1])C([*:2])=C1[*:2].
- 5.2** Benzen, c1ccccc1: $\text{ASE} = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$.
R¹ = R² = H olan **C:** $\text{ASE} = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 5.3** $\Delta H_{D \rightarrow E} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 5.4**
- D:** sübstitüe **1,4-disilabisiklo[2.2.0]heksa-2,5-dien**, disila-Dewar benzen yapısı, [*:1][Si@]12C([*:2])=C([*:2])[Si@@]1([*:1])C([*:2])=C2[*:2].
- E:** sübstitüe **2,5-disilabenzvalen**, [*:1][Si@@]12[C@@]3([*:2])[C@]1([*:2])[Si@@]3([*:1])C([*:2])=C2[*:2].
- 5.5**



- 5.6** Sodyum klorür, [Na+] . [Cl-]: 65.2 g .
Başlangıçtaki sodyum hekzaflorosilikat, [Na+] . F[Si-2](F)(F)(F)(F)F: $x = 155 \text{ g}$.
- 5.7** Klorotriflorometan, FC(F)(F)Cl: 5.38 g .

Çözüm

5.1 — A, B ve C'nin yapıları

Etilenle gerçekleşen tepkime, siklokatalmanın silisyum–silisyum üçlü bağındaki iki π-bağından birini tükettiğini gösterir. Bir alkinle gerçekleşen tepkimede ise her üçlü bağdan bir π-bağı tüketilir ve geriye karşılıklı Si=Si ve C=C bağları içeren dört üyeli bir halka kalır.

Dolayısıyla A'yı çizmek için, bir karenin bir kenarına iki komşu silisyum atomunu, karşı kenarına ise iki karbon atomunu yerleştiriniz. Bu iki kenarı çift bağ, diğer iki kenarı ise tek bağ olarak çiziniz. Her silisyum bir R¹, her karbon ise bir R² taşır.

Altı üyeli konjuge ürünlerde, silisyum atomlarının olası bağlı konumları aşağıdaki karbon ortamlarını verir:

Silisyum konumları	Eşdeğer karbon konumları	¹³ C sinyali sayısı
1,2	3 ≡ 6; 4 ≡ 5	2
1,3	2; 5; 4 ≡ 6	3
1,4	2 ≡ 3 ≡ 5 ≡ 6	1

Dolayısıyla, gözlenen iki sinyal B'nin **1,2-disilabenzen** olduğunu, tek sinyal ise C'nin **1,4-disilabenzen** olduğunu gösterir.

Cevaplardaki SMILES gösterimlerine karşılık gelen çizimlerin ayrıntıları şöyledir:

- **B:** 1 ve 2 konumlarında silisyum, 3–6 konumlarında karbon bulunan, ardışık olarak numaralandırılmış altı üyeli bir halka. 1 = 2, 3 = 4 ve 5 = 6 çift bağlarını çiziniz.
- **C:** 1 ve 4 konumlarında silisyum bulunan altı üyeli bir halka. 1 = 2, 3 = 4 ve 5 = 6 çift bağlarını çiziniz.

Her silisyuma R^1 , her karbona R^2 bağlayınız. Bunlar, rezonansa katkıda bulunan ayrı ayrı Kekulé yapılarıdır; NMR eşdeğerliği konjuge moleküller için geçerlidir.

5.2 — Aromatik kararlılık enerjileri

İzole çift bağ referansları, $C=C$ için eten, $C=C$, ve $Si=C$ için silen, $C=[SiH_2]$, bileşikleridir.

Pozitif kararlılık enerjisi, gerçek hidrojenasyon entalpisi ile izole çift bağlar için beklenen toplam arasındaki farktır:

$$ASE = \Delta H_{hyd,actual} - \sum \Delta H_{hyd,isolated}$$

Benzen için izole bağ referansı üç $C=C$ bağı içerir:

$$\Delta H_{hyd,reference} = 3(-135) = -405 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Tepkime (4) kullanılarak,

$$ASE_{benzene} = -173 - (-405) = 232 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Hidrojen süstituentleri taşıyan **C** için molekül **1,4-disilabenzen**, $[SiH]_1=CC=[SiH]C=C1$, bileşiğidir. Bir Kekulé yapısı iki $Si=C$ bağı ve bir $C=C$ bağı içerir:

$$\Delta H_{hyd,reference} = 2(-213) + (-135) = -561 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Silisyum atomlarının karşılıklı konumları, bu bileşiğin hidrojenasyonunun $\Delta H = -389 \text{ kJ mol}^{-1}$ olan tepkime (7) olduğunu gösterir. Dolayısıyla,

$$ASE_C = -389 - (-561) = 172 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5.3 — D'den E'ye dönüşümün entalpi değişimi

$D \rightleftharpoons E$ dengesi için,

$$K = \frac{[E]}{[D]}.$$

Buna göre,

$$K_1 = 40.0, \quad T_1 = 323.15 \text{ K}, \quad K_2 = 20.0, \quad T_2 = 393.15 \text{ K}.$$

İntegrali alınmış van 't Hoff denklemi şöyledir:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanılarak,

$$\Delta H = -\frac{8.314 \ln(20.0/40.0)}{1/393.15 - 1/323.15} = -1.046 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Bu nedenle,

$$\Delta H_{D \rightarrow E} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Ekzotermikliği gösteren işaret, daha düşük sıcaklıkta **E** oranının daha büyük olmasıyla uyumludur.

5.4 — D ve E'nin yapıları

C'nin numaralandırmasını koruyunuz:



Başlangıçtaki bu altı üyeli halkanın her kenarı bir σ -bağı olarak korunmalıdır. Silisyum atomları R^1 süstituentlerini, karbon atomları ise R^2 süstituentlerini korur.

D için, 1 ve 4 numaralı silisyum atomları arasına bir tek bağ ekleyiniz. Kalan çift bağlar 2 = 3 ve 5 = 6'dır.

Böylece iki dört üyeli halka elde edilir:

$$(1, 2, 3, 4), \quad (1, 4, 5, 6),$$

Bu halkalar Si—Si kenarını paylaşır. Üç üyeli halka yoktur. Simetri, dört karbon atomunun tümünü eşdeğer kılar ve istenen tek karbon sinyalinin verir.

Dolayısıyla **D**, **disila-Dewar benzen** yapısıdır. İki dört üyeli halkayı, ortak silisyum-silisyum bağları etrafında katlanmış olarak çiziniz; molekül iskeleti düzlemsel değildir.

E için, 1 — 3 ve 2 — 4 tek bağlarını ekleyiniz ve yalnızca 5 = 6 çift bağını koruyunuz.

Oluşan üç üyeli halkalar şunlardır:

$$(1, 2, 3), \quad (2, 3, 4),$$

Bu halkalar, 2 — 3 karbon-karbon kenarını paylaşır. Karbon ortamları şöyledir:

- iki eşdeğer doymuş karbon, 2 ve 3;
- iki eşdeğer alken karbonu, 5 ve 6.

Bu, istenen iki karbon sinyali verir. Dolayısıyla **E, 2,5-disilabenzvalen** bileşiğidir. İki SiC₂ üçgenini karbon-karbon kenarlarını paylaşacak şekilde çiziniz; iki silisyum köşesi ayrıca C=C içeren 1 – 6 = 5 – 4 yolu üzerinden birbirine bağlıdır. Bu, katlanmış bir kafes yapısıdır.

Her iki yapı da başlangıçtaki altı halka σ -bağının tümünü korur ve iskeletteki her atomun değerliğini sağlar.

5.5 — Çöktürme tepkimesi

F'nin titre edilen kısmındaki sodyum hekzaflorosilikat miktarı şöyledir:

$$n_F = \frac{0.855 \text{ g}}{188.053 \text{ g mol}^{-1}} \frac{50.0}{200} = 1.13665 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dönüm noktasına kadar eklenen seryum(III) miktarı şöyledir:

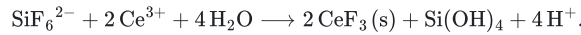
$$n_{Ce} = 2 \frac{6.86 \text{ g}}{568.424 \text{ g mol}^{-1}} \frac{18.8}{200} = 2.26887 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Sonuç olarak,

$$\frac{n_{Ce}}{n_F} = 1.996 \approx 2.$$

Dolayısıyla her hekzaflorosilikat iyonu başına iki seryum(III) iyonu tepkimeye girer. İkili çökelek **seryum(III) florür**, CeF₃, bileşiğidir; altı flor atomu, çökeleğin iki formül biriminde bulunur.

Net iyon denklemi şöyledir:



Sodyum ve sülfat iyonları yeniden eklendiğinde,



Burada kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Ad	SMILES
Seryum(III) sülfat	[Ce+3].[Ce+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-]
Seryum(III) florür	[Ce+3].[F-].[F-].[F-]
Ortosilisik asit	O[Si](O)(O)O
Sodyum sülfat	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
Sülfürik asit	OS(=O)(=O)O
Su	O
Hekzaflorosilikat(2-) iyonu	F[Si-2](F)(F)(F)(F)F
Seryum(III) iyonu	[Ce+3]
Hidrojen iyonu veya proton	[H+]

Bağılantısız bileşenlerden oluşan tuz SMILES gösterimleri, kristal yapılarını değil, bileşimi ve yükleri ifade eder. Hekzaflorosilikat iyonu oktahedral koordinasyona sahiptir; bu SMILES gösterimleri bunu açıkça kodlamaz.

5.6 — Oluşan sodyum klorür ve başlangıçtaki sodyum hekzaflorosilikat

Verilen hazırlama bilgilerine göre G'nin formül birimi derişimi şöyledir:

$$c_G = \frac{6.86/568.424}{0.200} = 0.0603423 \text{ mol L}^{-1}.$$

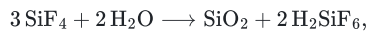
Denkleştirilmiş titrasyon denklemi, Ce₂(SO₄)₃ ile Na₂SiF₆ arasında 1:1 mol oranı olduğunu gösterir.

Hidrolizde yer alan türler **silisyum tetraflorür**, F[Si](F)(F)F, ve iyonik biçimde formel olarak [H+].[H+].F[Si-2](F)(F)(F)F ile gösterilen **hekzaflorosilisik asittir**. Silisyum dioksit, geniş bir ağ yapısına sahip bir katıdır ve ayrı bir moleküle ait SMILES gösterimi yoktur.

J çözeltisinin tamamı için,

$$n_J(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0616 \text{ L}) = 3.71708 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Verilen hidroliz denklemine göre,



H'den alınan 10 mL'lik kısım başlangıçta şu miktarı içeriyordu:

$$n_{10 \text{ mL}}(\text{SiF}_4) = \frac{3}{2} n_J = 5.57563 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dolayısıyla 1.00 L çözeltinin tamamı şu miktarı içeriyordu:

$$n_{\text{toplam}}(\text{SiF}_4) = 5.57563 \times 10^{-3} \frac{1000}{10} = 0.557563 \text{ mol.}$$

Tüketilen her Na₂SiF₆ formül birimi, SiF₄'e bir silisyum atomu sağlar. Dolayısıyla,

$$n_{\text{reacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 0.557563 \text{ mol.}$$

İki sodyum atomu, süzülerek uzaklaştırılan sodyum klorürde yer alır:

$$n(\text{NaCl}) = 2(0.557563) = 1.11513 \text{ mol.}$$

M(NaCl) = 58.44 g mol⁻¹ kullanılarak,

$$\boxed{m(\text{NaCl}) = 1.11513(58.44) = 65.2 \text{ g}}.$$

K'den alınan 100 mL'lik kısım şu miktarı içerir:

$$n_{100 \text{ mL}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0444 \text{ L}) = 2.67920 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

K'nin toplam hacmi 10.0 L olduğundan,

$$n_{\text{unreacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 2.67920 \times 10^{-3} \frac{10.0}{0.100} = 0.267920 \text{ mol.}$$

Başlangıçtaki miktar, tepkimeye giren ve girmeyen madde miktarlarının toplamıdır:

$$n_{\text{initial}} = 0.557563 + 0.267920 = 0.825482 \text{ mol.}$$

Dolayısıyla,

$$x = 0.825482(188.053) = 155.234 \text{ g} \approx 155 \text{ g}.$$

5.7 — Klorotriflorometanın kütlesi

Başlangıç reaktifi **tetraklorometan**, $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, bileşiğidir.

Her NMR integralinin molekül başına flor atomu sayısına bölünmesi, moleküllerin mol oranlarını verir:

Ürün	Ad ve SMILES	Bağıl miktar
CFCl_3	Trikloroflorometan, $\text{FC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$	$45.0/1 = 45.0$
CF_2Cl_2	Diklorodiflorometan, $\text{FC}(\text{F})(\text{Cl})\text{Cl}$	$65.0/2 = 32.5$
CF_3Cl	Klorotriflorometan, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{Cl}$	$18.0/3 = 6.0$
CF_4	Tetraflorometan, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{F}$	$2.0/4 = 0.5$

Dolayısıyla, florlanmış karbon ürünleri arasında klorotriflorometanın mol kesri şöyledir:

$$y(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{6.0}{45.0 + 32.5 + 6.0 + 0.5} = \frac{1}{14}.$$

Başlangıçtaki tetraklorometanın tepkimeye giren kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = 500.0(1 - 0.778) = 111.0 \text{ g.}$$

$M(\text{CCl}_4) = 153.81 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$n_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = \frac{111.0}{153.81} = 0.721670 \text{ mol.}$$

Florlanmış karbon ürünlerinin her biri bir karbon atomu içerdiğinden, toplam miktarları tüketilen tetraklorometan miktarına eşittir:

$$n(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{0.721670}{14} = 0.0515478 \text{ mol.}$$

$M(\text{CF}_3\text{Cl}) = 104.46 \text{ g mol}^{-1}$ ile,

$$m(\text{CF}_3\text{Cl}) = 0.0515478(104.46) = 5.38 \text{ g}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Geçiş Metallerinin Katı Hâl Kimyası



Sakurajima adasındaki yanardağ

BÖLÜM A

Japonya, dünyada en fazla yanardağa sahip ülkelerden biridir. Silikat mineralleri magmadan kristallenirken magmadaki geçiş metali iyonlarının (M^{n+}) bir kısmı silikat minerallerinin yapısına katılır. Bu soruda incelenen M^{n+} iyonları oksit iyonları (O^{2-}) ile koordine olur ve magmada dört koordinasyonlu tetrahedral (T_d), silikat minerallerinde ise altı koordinasyonlu oktahedral (O_h) geometri benimser; her iki durumda da yüksek spinli elektron dizilimi gösterirler. M^{n+} iyonlarının silikat mineralleri ile magma arasındaki dağılım katsayısı D , şu şekilde ifade edilebilir:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

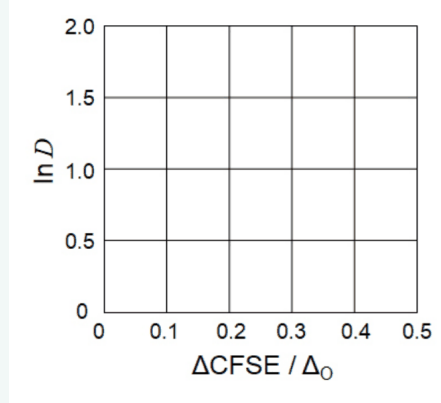
Burada $[M]_s$ ve $[M]_l$, sırasıyla silikat minerallerindeki ve magmadaki M^{n+} derişimleridir. Aşağıdaki tabloda örnek olarak Cr^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının D değerleri verilmiştir.

	Cr ²⁺	Mn ²⁺
<i>D</i>	7.2	1.1

Δ_O ve $CFSE^O$, sırasıyla M^{n+} iyonunun O_h alanındaki d orbitallerinin enerji ayrılmasını ve kristal alan kararlılık enerjisini gösterebilir. Δ_T ve $CFSE^T$ ise T_d alanındaki karşılıklarını gösterebilir.

6.1 Cr²⁺, Mn²⁺ ve Co²⁺ için $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ değerini Δ_O cinsinden hesaplayınız; $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ olduğunu varsayınız.

6.2 Aşağıda gösterilen Kartezyen koordinat sisteminde $\ln D$, $\Delta CFSE/\Delta_O$ 'ya karşı çizildiğinde doğrusal bir ilişki gözlenir. Co²⁺ için *D* değerini tahmin ediniz.



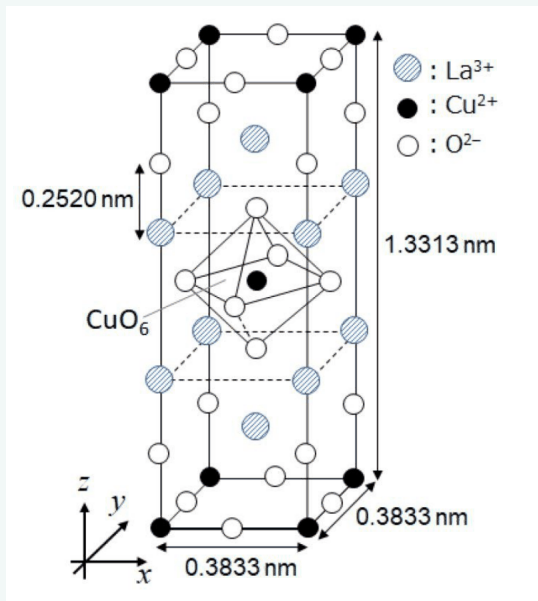
MO metal oksitleri (M: Ca, Ti, V, Mn veya Co), M^{n+} iyonunun yüksek spinli elektron dizilimine sahip O_h geometrisi benimsediği kaya tuzu yapısında kristallenir. Bu oksitlerin örgü entalpisi, esas olarak iyonların yarıçaplarına ve yüklerine bağlı Coulomb etkileşimleriyle ve kısmen de M^{n+} iyonunun O_h alanındaki CFSE katkılarıyla belirlenir.

6.3 (a)–(f) seçenekleri arasında uygun örgü entalpileri [kJ mol^{-1}] kümesini seçiniz.

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

BÖLÜM B

La³⁺ ve Cu²⁺ içeren bir karışık oksit olan **A**, Şekil 1'de gösterilen tetragonal birim hücrede kristallenir. $[\text{CuO}_6]$ oktahedronunda z eksenı boyunca Cu–O uzunluğu (l_z), x eksenı boyunca olan uzunluktan (l_x) daha büyüktür ve $[\text{CuO}_6]$, düzgün O_h geometrisinden saparak bozulmuştur. Bu bozulma, e_g orbitallerinin ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) eşenerjiliğini ortadan kaldırır.



Şekil 1

A, iki protonlu bir asit olan skuarik asit $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ içeren seyreltik sulu amonyak çözeltisinde metal klorürlerin karıştırılmasıyla oluşan **B** kompleksinin ısıtılmasıyla (piroliziyle) sentezlenebilir. **B**'nin kuru havadaki piroliz davranışı, kristal suyunun kaybı nedeniyle 200 °C'ye kadar %29.1'lik bir kütle kaybı, ardından CO_2 çıkışı nedeniyle 700 °C'ye kadar ek bir kütle kaybı gösterir. **B**'den **A** oluşumu sırasındaki toplam kütle kaybı %63.6'dır. Piroliz

tepkimesinde yalnızca su ve CO_2 açığa çıktığına dikkat ediniz.

6.4 A ve B'nin kimyasal formüllerini yazınız.

6.5 Şekil 1'i kullanarak l_x ve l_z 'yi hesaplayınız.

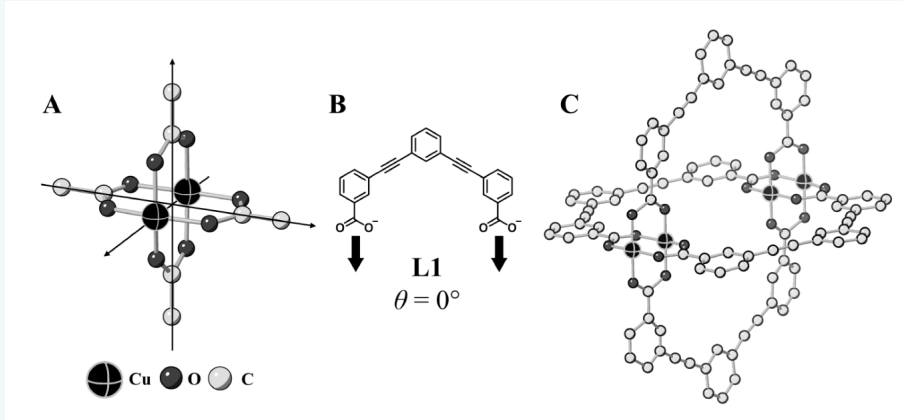
6.6 Şekil 1'deki A'nın bozulmuş $[\text{CuO}_6]$ oktahedronunda bulunan Cu^{2+} için, ayrılmış e_g orbitallerinin ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) adlarını (i) ve (ii)'ye yazınız ve cevap kâğıdınızdaki noktalı kutuya elektron dizilimini çiziniz.

A bir yalıtkandır. Bir La^{3+} iyonu bir Sr^{2+} iyonuyla yer değiştirdiğinde, kristal örgüsünde elektriği iletebilen bir delik oluşur. Bunun sonucunda Sr^{2+} katkılanmış A, 38 K'nin altında süperiletkenlik gösterir. A için bir yer değiştirme tepkimesi gerçekleştiğinde, 2.05×10^{27} delik m^{-3} oluşmuştur.

6.7 Yer değiştirme tepkimesindeki mol oranına dayanarak La^{3+} yerine geçen Sr^{2+} yüzdesini hesaplayınız. Bileşen iyonların değerliklerinin ve kristal yapının yer değiştirme tepkimesiyle değişmediğine dikkat ediniz

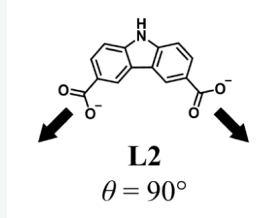
BÖLÜM C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$, iki Cu^{2+} iyonuna koordine olmuş dört CH_3CO_2^- iyonundan oluşur (Şekil 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$, dört CH_3CO_2^- iyonunun karbon atomlarından geçen iki eksen ve iki Cu^{2+} iyonundan geçen bir eksen ile yüksek düzeyde yapısal simetri gösterir; bu eksenlerin tümü birbirine diktir. CH_3CO_2^- yerine bir dikarboksilat ligandı kullanıldığında bir "kafes kompleksi" oluşur. $\text{Cu}_4(\text{L}_1)_4$ kafes kompleksi, düzlemsel dikarboksilat L1 (Şekil 2B) ve Cu^{2+} iyonlarından oluşur (Şekil 2C). İki karboksilatın Şekil 2B'de oklarla gösterilen koordinasyon doğrultuları arasındaki θ açısı, kafes kompleksinin yapısını belirler. L1 için θ , 0° 'dir. Şekil 2'de hidrojen atomlarının gösterilmediğine dikkat ediniz.

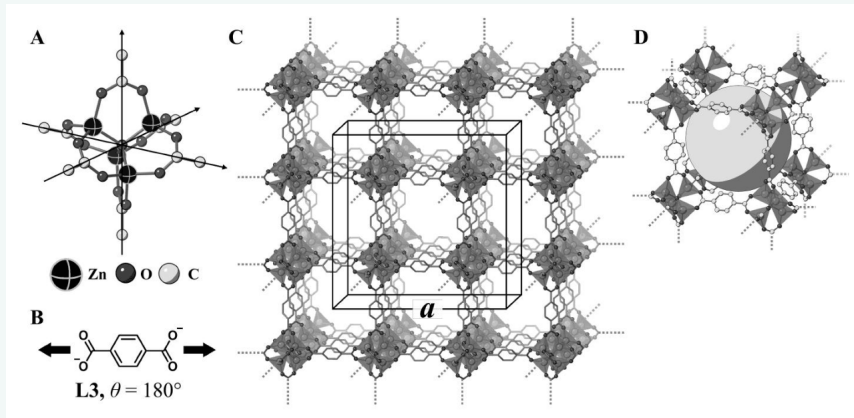


Şekil 2

6.8 Aşağıdaki düzlemsel dikarboksilat L2'nin θ açısı 90° 'ye sabitlenmiştir. L2 ve Cu^{2+} iyonlarından oluşan kafes kompleksinin bileşimi $\text{Cu}_n(\text{L}_2)_m$ ise, n ve m 'nin en küçük tam sayı kombinasyonunu veriniz. L2'nin yalnızca CO_2^- gruplarının Cu^{2+} iyonlarına koordinasyon bağı oluşturduğunu varsayınız.



Bir çinko kompleksi olan $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, dört tetrahedral Zn^{2+} , altı CH_3CO_2^- ve bir O^{2-} içerir (Şekil 3A). $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 'da O^{2-} orijinde bulunur ve CH_3CO_2^- iyonlarının karbon atomlarından geçen üç eksen birbirine diktir. CH_3CO_2^- yerine *p*-benzendikarboksilat (Şekil 3B, L3, $\theta = 180^\circ$) kullanıldığında, Zn^{2+} kümeleri birbirine bağlanarak "gözenekli koordinasyon polimeri" adı verilen kristal bir katı (X) oluşturur (Şekil 3C). X'in bileşimi $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3]_n$ 'dir ve nano boyutlu gözenekler içeren kübik bir kristal yapıya sahiptir. Şekil 3D'de bir gözenek küre olarak gösterilmiştir ve Şekil 3C ile 3D'de her bir tetrahedral Zn^{2+} kümesi koyu gri bir çokyüzlü olarak gösterilmiştir. Şekil 3'te hidrojen atomlarının gösterilmediğine dikkat ediniz.



Şekil 3

6.9 X, kenar uzunluğu a olan kübik bir birim hücreye (Şekil 3C) ve 0.592 g cm^{-3} yoğunluğa sahiptir. a 'yı [cm] cinsinden hesaplayınız.

6.10 X, çok sayıda gözenek içerir ve 1 g **X**, 1 bar ve 25°C 'de gözeneklerinde $3.0 \times 10^2 \text{ mL CO}_2$ gazı barındırabilir. Gözenek başına ortalama CO_2 molekülü sayısını hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 6.1:** Cr^{2+} : $\frac{19}{45}\Delta_O$; Mn^{2+} : 0; Co^{2+} : $\frac{4}{15}\Delta_O$.
- 6.2:** $D(\text{Co}^{2+}) \approx [3.6]$.
- 6.3: (a) seçeneği:** sırasıyla 3460, 3878, 3913, 3810, 3916 kJ mol^{-1} .
- 6.4:** $\text{A} = \text{La}_2\text{CuO}_4$; $\text{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.
- 6.5:** $l_x = 0.1917 \text{ nm}$, $l_z = 0.2068 \text{ nm}$.
- 6.6:** Daha yüksek e_g düzeyi: $d_{x^2-y^2}$, bir elektron; daha düşük e_g düzeyi: d_{z^2} , iki elektron. t_{2g} 'den türeyen üç orbitalin her biri iki elektronla doludur.
- 6.7:** Başlangıçtaki La konumlarının $[10.0\%]$ 'unda yer değiştirme gerçekleşir; yaklaşık olarak $\text{La}_1 \cdot 80 \text{ Sr}_0 \cdot 20 \text{ CuO}_4$.
- 6.8:** $[n = m = 12]$, dolayısıyla $\text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}$.
- 6.9:** $a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}$.
- 6.10:** Ortalama olarak $[9.3 \text{ molekül CO}_2 \text{ gözenek başına}]$.

Çözüm

Uzamiş katı yapılar ve koordinasyon toplulukları için aşağıdaki SMILES gösterimleri, bunları oluşturan iyonları ve ligandları tanımlar. Bunların uzaysal düzenleri ve bağlantıları ayrıca açıklanmıştır; bileşen SMILES gösterimleri periyodik örgüyü veya kafes geometrisini kodlamaz.

6.1 — Kristal alan kararlılık enerjileri

Metal iyonları krom(II), Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$; mangan(II), Mn^{2+} , $[\text{Mn}+2]$; ve kobalt(II), Co^{2+} , $[\text{Co}+2]$ 'dir. Dizilimleri sırasıyla d^4 , d^5 ve d^7 'dir.

Orbitallerin enerji ağırlık merkezi sıfır alındığında, oktahedral orbital enerjileri

$$E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_O, \quad E(e_g) = +\frac{3}{5}\Delta_O,$$

iken tetrahedral orbital enerjileri şöyledir:

$$E(e) = -\frac{3}{5}\Delta_T, \quad E(t_2) = +\frac{2}{5}\Delta_T.$$

Tüm orbitaller belirtilen yüksek spinli dizilimlere göre doldurulduğunda şu sonuçlar elde edilir:

İyon	Oktahedral dizilim	CFSE ^O	Tetrahedral dizilim	CFSE ^T
Cr^{2+}, d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-\frac{3}{5}\Delta_O$	$e^2 t_2^2$	$-\frac{2}{5}\Delta_T$
Mn^{2+}, d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$e^2 t_2^3$	0
Co^{2+}, d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-\frac{4}{5}\Delta_O$	$e^4 t_2^3$	$-\frac{6}{5}\Delta_T$

$\Delta_T = \frac{4}{9}\Delta_O$ kullanılarak,

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Cr}^{2+}) = \left| -\frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_O = \left[\frac{19}{45} \Delta_O \right],$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Mn}^{2+}) = [0],$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Co}^{2+}) = \left| -\frac{4}{5} + \frac{6}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_O = \left[\frac{4}{15} \Delta_O \right].$$

Her iyon için eşleşmiş elektron sayısı iki geometri arasında değişmediğinden, bir eşleşme enerjisi terimi bu farklarda birbirini götürür.

6.2 — Kobalt(II)'nin dağılım katsayısı

Şöyle tanımlayalım:

$$x = \frac{\Delta\text{CFSE}}{\Delta_O}, \quad y = \ln D.$$

Bilinen iki nokta şunlardır:

$$\text{Mn}^{2+} : (0, \ln 1.1) = (0, 0.09531),$$

$$\text{Cr}^{2+} : \left(\frac{19}{45}, \ln 7.2 \right) = (0.42222, 1.97408).$$

Dolayısıyla verilen eksenler üzerinde çizilecek doğru şöyledir:

$$y = 0.09531 + 4.44972x.$$

Kobalt(II) için $x = 4/15$ olduğundan,

$$\begin{aligned}\ln D_{\text{Co}^{2+}} &= \ln 1.1 + \frac{4/15}{19/45} (\ln 7.2 - \ln 1.1) \\ &= \ln 1.1 + \frac{12}{19} \ln \left(\frac{7.2}{1.1} \right) \\ &= 1.28190.\end{aligned}$$

Böylece,

$$D_{\text{Co}^{2+}} = e^{1.28190} = 3.6035 \approx 3.6.$$

Grafikte kobalt noktasını yaklaşık (0.267, 1.282) konumunda işaretleyiniz.

6.3 — Örgü entalpileri

Beş oksidin tümü iki değerlikli metal iyonları ve oksit iyonları, O^{2-} , $[\text{O}^{2-}]$, içerir. İlgili elektron dizilimleri şöyledir:

Oksit ve adı	İyonik bileşenlerin SMILES gösterimi	Metal dizilimi	Oktahedral CFSE
CaO, kalsiyum oksit	$[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}^{2-}]$	d^0	0
TiO, titanyum(II) oksit	$[\text{Ti}+2] \cdot [\text{O}^{2-}]$	d^2	$-0.8\Delta_{\text{O}}$
VO, vanadyum(II) oksit	$[\text{V}+2] \cdot [\text{O}^{2-}]$	d^3	$-1.2\Delta_{\text{O}}$
MnO, mangan(II) oksit	$[\text{Mn}+2] \cdot [\text{O}^{2-}]$	Yüksek spinli d^5	0
CoO, kobalt(II) oksit	$[\text{Co}+2] \cdot [\text{O}^{2-}]$	Yüksek spinli d^7	$-0.8\Delta_{\text{O}}$

Örgüler, her metalin altı oksit iyonu ile oktahedral olarak çevrelediği uzamış kaya tuzu yapılarıdır.

Ne kalsiyum(II)'nin ne de yüksek spinli mangan(II)'nin CFSE'si vardır. Daha küçük olan mangan(II) iyonu daha güçlü Coulomb çekimi oluşturduğundan,

$$U(\text{CaO}) < U(\text{MnO}).$$

Bu, (d)–(f) seçeneklerini eler.

Titanyum(II) ve kobalt(II) aynı CFSE katsayısına sahiptir; buna karşılık periyotta daha sonra gelen, daha küçük kobalt(II) iyonu daha güçlü elektrostatik bağlanma sağlar. Dolayısıyla

$$U(\text{CoO}) > U(\text{TiO}),$$

olduğundan kalan seçenekler arasında **(a)** seçilir. d^3 vanadyum(II)'nin daha güçlü CFSE'si de VO'nun TiO'dan daha yüksek olmasını destekler.

Dolayısıyla sorudaki pozitif örgü entalpisi değerleri şöyledir:

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
$U/(\text{kJ mol}^{-1})$	3460	3878	3913	3810	3916

6.4 — A ve B'nin formülleri

Önce komşu hücrelerle paylaşımı hesaba katarak birim hücredeki iyonları sayalım.

Tür	Şekil 1'deki sayı	Birim hücre başına sayı
Cu^{2+}	Sekiz köşe ve bir iç konum	$8(\frac{1}{8}) + 1 = 2$
La^{3+}	Sekiz kenar konumu ve iki iç konum	$8(\frac{1}{4}) + 2 = 4$
O^{2-}	On altı kenar konumu, dört yüz konumu ve iki iç konum	$16(\frac{1}{4}) + 4(\frac{1}{2}) + 2 = 8$

Dolayısıyla birim hücrenin bileşimi $\text{La}_4\text{Cu}_2\text{O}_8$ 'dir ve buradan

$$\mathbf{A} = \text{La}_2\text{CuO}_4.$$

Bu bileşik, lantan kuprat olarak da adlandırılan **lantan(III) bakır(II) oksit**tir. Bileşen iyonları lantan(III), $[\text{La}+3]$; bakır(II), $[\text{Cu}+2]$; ve oksit, $[\text{O}^{2-}]$ 'tir. Yalnızca bileşimi gösteren bir iyonik SMILES gösterimi $[\text{La}+3] \cdot [\text{La}+3] \cdot [\text{Cu}+2] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{O}^{2-}]$ biçimindedir.

Skuarik asidin, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, SMILES gösterimi $\text{o}=\text{C}1\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C}1\text{O}$ biçimindedir. İki protonunu kaybetmiş ligandı **skuarat dianyonu**, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, $\text{o}=\text{C}1\text{C}(=\text{O})\text{C}([\text{O}^-])=\text{C}1[\text{O}^-]$ 'dur; bu SMILES gösterimi bir rezonans yapısını gösterir.

La_2Cu birimi başına toplam metal yükü

$$2(+3) + (+2) = +8,$$

olduğundan dört skuarat dianyonu gerekir. Bu nedenle şöyle yazılır:

$$\mathbf{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}.$$

Yaygın olarak kullanılan atom kütleleriyle,

$$M_A = 2(138.91) + 63.55 + 4(16.00) = 405.37 \text{ g mol}^{-1}.$$

Son kalıntı başlangıç kütlelerinin $100 - 63.6 = 36.4\%$ 'ü olduğundan,

$$M_B = \frac{405.37}{0.364} = 1113.65 \text{ g mol}^{-1}.$$

Kristal suyu bu kütlelerin $\%29.1$ 'ini oluşturur:

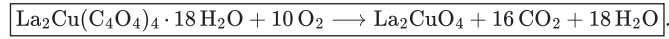
$$x = \frac{0.291(1113.65)}{18.016} = 17.99 \approx 18.$$

Dolayısıyla

$$\mathbf{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O},$$

lantan(III) bakır(II) skuarat oktahidrattır. Bileşenleri iki $[La+3]$ iyonu, bir $[Cu+2]$ iyonu, yukarıdaki SMILES gösterimine sahip dört skuarat dianyonu ve on sekiz su molekülü, o'dur. Basit formül, B'deki tüm metal–ligand bağlantılarını belirlemez.

Havadaki toplam piroliz tepkimesinin denkleştirilmiş hâli şöyledir:



Burada dioksijen $O=O$, karbondioksit $O=C=O$ ve su O ile gösterilir.

Oksijen alımı gereklidir: yükseltgenme sırasındaki net kütle kaybı, çıkan karbondioksitin kütesinden alınan oksijenin kütesinin çıkarılmasıyla bulunur.

$M_B = 1113.818 \text{ g mol}^{-1}$ ile öngörülen kayıplar

$$\frac{18(18.016)}{1113.818} \times 100 = 29.115\%,$$

ve

$$\left(1 - \frac{405.37}{1113.818}\right) \times 100 = 63.605\%,$$

olup her ikisi de verilen değerlerle uyuşur.

6.5 — Bakır–oksijen uzaklıkları

x doğrultusunda oksijen, komşu bakır konumlarının tam ortasında bulunur:

$$l_x = \frac{0.3833}{2} = [0.1917 \text{ nm}].$$

z doğrultusunda komşu bakır düzlemleri arasındaki uzaklık $c/2$ 'dir. İşaretlenen 0.2520 nm 'lik aralık, bu düzlemlerin birbirine bakan apikal oksijen düzlemleri arasındadır; buradan

$$l_z + 0.2520 + l_z = \frac{1.3313}{2}.$$

Dolayısıyla,

$$l_z = \frac{1.3313/2 - 0.2520}{2} = 0.206825 \text{ nm} \approx [0.2068 \text{ nm}].$$

Soruda belirtildiği gibi, $l_z > l_x$ 'tir.

6.6 — Ayrılma ve elektron dizilimi

Bakır(II), d^9 dizilimine sahiptir. z doğrultusundaki uzama, eksenel oksit ligandları ile d_{z^2} arasındaki etkileşimi zayıflatarak bu orbitalin enerjisini $d_{x^2-y^2}$ 'ye göre düşürür.

Dolayısıyla ayrılmış e_g çifti içinde,

$$E(d_{x^2-y^2}) > E(d_{z^2}).$$

İstenen çizim şunları içerir:

Düzy	Orbital	Elektronlar
Ayrılmış e_g düzeylerinden daha yüksek olanı	$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$
Ayrılmış e_g düzeylerinden daha düşük olanı	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
t_{2g} 'den türeyen üç orbital	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	Her birinde $\uparrow\downarrow$

Sözel olarak, birbirinden ayrılmış iki yatay e_g çizgisi çiziniz; üstteki $d_{x^2-y^2}$ çizgisine bir elektron, alttaki d_{z^2} çizgisine bir çift elektron yerleştiriniz. Diğer altı d elektronu üç çift oluşturur.

Cevap kâğıdındaki (i) etiketi üst çizgiyi, (ii) ise alt çizgiyi gösteriyorsa,

$$(i) = d_{x^2-y^2}, \quad (ii) = d_{z^2}.$$

6.7 — Stronsiyum ile yer değiştirme yüzdesi

Birim hücre hacmi şöyledir:

$$\begin{aligned} V_{\text{cell}} &= (0.3833 \text{ nm})^2 (1.3313 \text{ nm}) \\ &= 0.1955931 \text{ nm}^3 \\ &= 1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Hücre başına delik sayısı şöyledir:

$$N_h = (2.05 \times 10^{27} \text{ m}^{-3})(1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3) = 0.400966.$$

Her stronsiyum(II) iyonu, Sr^{2+} , $[Sr+2]$, bir delik oluşturduğundan bu değer, hücre başına yer değiştirme gerçekleşen ortalama La konumu sayısına da eşittir.

Katkılanmamış hücre başına dört La konumu vardır. Sonuç olarak,

$$\text{yer değiştirme yüzdesi} = \frac{0.400966}{4} \times 100 = 10.0\%.$$

Hücre başına iki formül birimi bulunduğundan formül birimi başına Sr içeriği şöyledir:

$$x = \frac{0.400966}{2} = 0.20048.$$

Dolayısıyla yaklaşık bileşim şöyledir:

$$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 \approx \text{La}_1 \cdot 80 \text{Sr}_0 \cdot 20 \text{CuO}_4.$$

Delikler, bileşen iyonlara değişmiş bir formal değerlik atamadan belirtilen yük dengelemesini sağlar.

6.8 — L2'nin oluşturduğu en küçük kafes

Referans asetat ligandı **asetat (etanoat)**, CH_3CO_2^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$ 'tir.

L2, SMILES gösterimi $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{c1ccc2}[\text{nH}]\text{c3ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])\text{cc3c2c1}$ olan **9H-karbazol-3,6-dikarboksilat**tır. İki karboksilat grubu koordine olur; N-H grubu koordine olmadan kalır. Verilen düzlemsel konformasyon ve 90° 'lik açı, yalnızca SMILES gösterimiyle belirlenmeyen geometrik bilgilerdir.

Her bakır-karboksilat çark birimi iki bakır iyonu içerir ve Cu-Cu eksenı çevresinde kare biçiminde düzenlenmiş dört karboksilat bağlantı doğrultusuna sahiptir.

90° 'lik bir bağlayıcıyla en küçük kapalı yapı, **bir oktahedronun köşelerine yerleştirilmiş altı çark biriminden** oluşur. Eşdeğer olarak, bunların merkezlerini $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ doğrultularına yerleştiriniz. Her köşe dört komşu köşesine bağlanır; karşılıklı köşeler birbirine bağlı değildir.

Dolayısıyla:

$$n = 6 \times 2 = 12$$

bakır iyonu ve

$$m = \frac{6 \times 4}{2} = 12$$

dikarboksilat ligandı vardır; çünkü her ligand iki çark birimini birbirine bağlar.

Böylece

$$n = m = 12, \quad \text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}.$$

Bunlar tam bir kafesteki sayılardır. Yük dengesi tek başına yalnızca $n = m$ olduğunu ortaya koyar.

6.9 — Kübik birim hücrenin kenarı

L3, SMILES gösterimi $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{c1ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])\text{cc1}$ olan **tereftalat (benzen-1,4-dikarboksilat)**, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ 'tir.

Metal yapı taşı, merkezdeki bir oksit iyonunun, $[\text{O}-2]$, çevresinde tetrahedral olarak düzenlenmiş dört çinko(II) iyonu, $[\text{Zn}+2]$, içerir. Altı bağlayıcı bağlantısı birbirine dik üç eksen boyunca uzanır. Oluşan katı, bir çinko(II) oksit-tereftalat koordinasyon polimeridir.

Şekil 3C, **her birim hücre kenarı boyunca iki küme aralığı** gösterir; dolayısıyla gösterilen hücre

$$Z = 2^3 = 8$$

adet $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$ formül birimi içerir.

Formül biriminin molar kütlesi şöyledir:

$$\begin{aligned} M &= 4(65.38) + 16.00 + 3[8(12.01) + 4(1.008) + 4(16.00)] \\ &= 769.856 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3},$$

ve dolayısıyla

$$\begin{aligned} a &= \left(\frac{8(769.856)}{(6.02214076 \times 10^{23})(0.592)} \right)^{1/3} \text{ cm} \\ &= 2.58509 \times 10^{-7} \text{ cm}. \end{aligned}$$

Böylece

$$a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

veya yaklaşık 2.59 nm bulunur.

6.10 — Gözenek başına ortalama karbondioksit molekülü sayısı

Her temel kübik gözenek sekiz küme düğümüyle sınırlanırken her düğüm sekiz komşu gözeneğe aittir. Dolayısıyla gözeneklerin ve küme düğümlerinin sayıları eşittir: **gösterilen birim hücre başına sekiz gözenek** veya $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$ formül birimi başına bir gözenek.

1.00 g X için,

$$N_{\text{pores}} = \frac{1.00 \text{ g}}{769.856 \text{ g mol}^{-1}} N_A = 7.8224 \times 10^{20}.$$

Verilen gaz hacmi şöyledir:

$$V = 3.0 \times 10^2 \text{ mL} = 0.300 \text{ L}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

İdeal gaz denklemi $R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ile kullanılarak,

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ bar})(0.300 \text{ L})}{(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 0.0121025 \text{ mol}.$$

Sonuç olarak ortalama doluluk şöyledir:

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{pores}}} &= \frac{0.0121025 N_A}{(1.00/769.856)N_A} \\ &= 9.3172. \end{aligned}$$

Gaz hacmi verisinin hassasiyetine göre,

9.3 karbondioksit molekülü, gözenek başına ortalama.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Benzenoid Olmayan Aromatiklikle Oynamak

Prof. Nozoe (1902–1996), günümüzde organik kimyada yaygın olarak karşılaşılan benzenoid olmayan aromatik bileşiklerin araştırılmasına öncülük etmiştir.



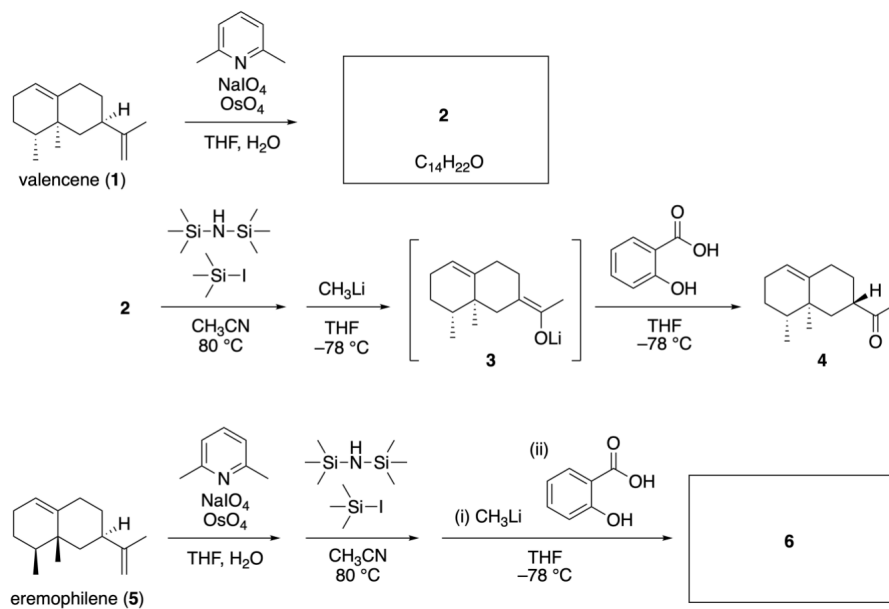
Fotoğraf: Tohoku Üniversitesi'nin izniyle.

BÖLÜM A

Lineariifolianon, *Inula linariifolia* bitkisinden izole edilmiş, benzersiz bir yapıya sahip doğal bir üründür. Valensenden (1) tek basamaklı bir dönüşümle 2 elde edilir; ardından 3 üzerinden ilerleyen üç basamaklı bir dönüşümle keton 4 oluşur. Eremofilen (5), aynı dört basamaklı dönüşüm uygulanarak 6'ya dönüştürülür.

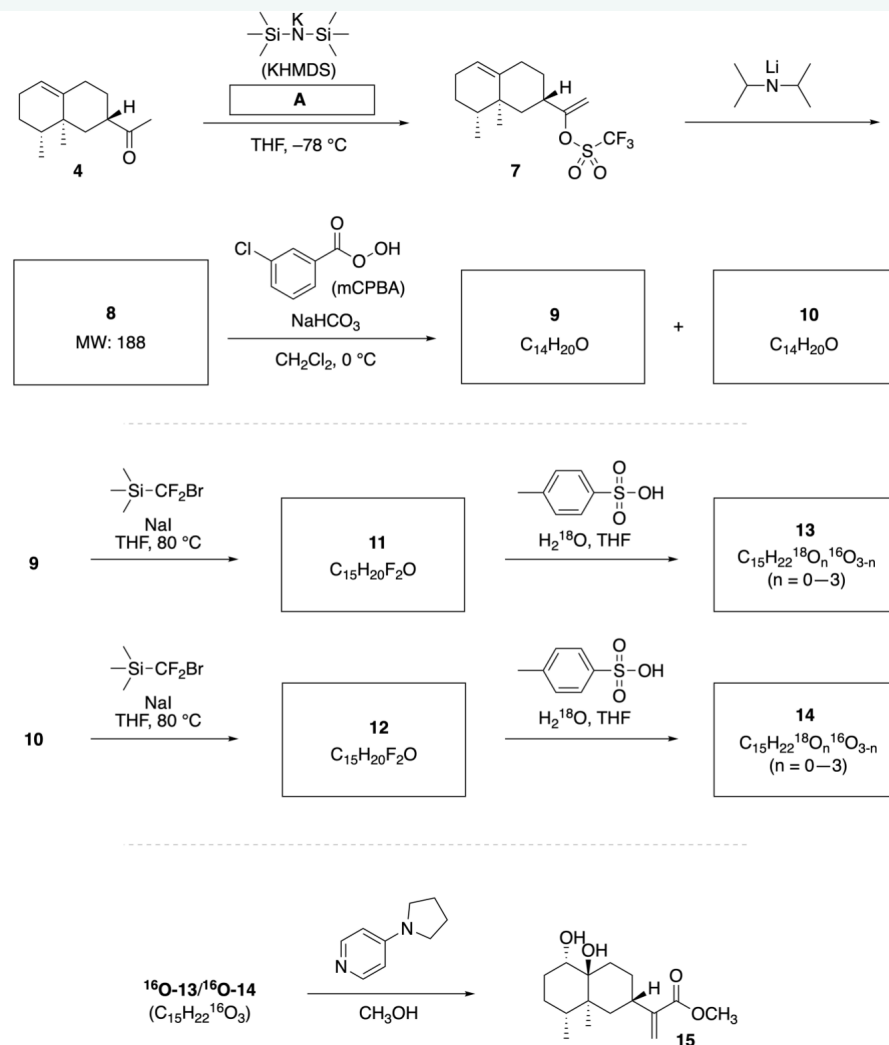


Inula linariifolia

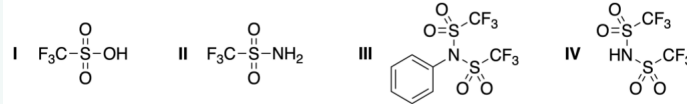


7.1 **2** ve **6**'nın yapılarını çiziniz ve gerekli yerlerde stereokimyası açıkça belirtiniz.

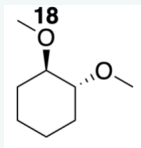
Ardından keton **4**, ester **15**'e dönüştürülür. Bileşik **8** (molekül ağırlığı: 188), **7**'deki tüm stereomerkezleri korur. **9** ve **10** bileşiklerinin beş stereomerkezi vardır ve karbon-karbon çift bağları yoktur. Sırasıyla **11** ve **12**'den ^{18}O ile işaretlenmiş lineariifolanonlar **13** ve **14**'ün sentezinde H_2^{16}O yerine H_2^{18}O kullanıldığını varsayınız. **13** ve **14** bileşikleri, ^{18}O ile işaretlenmiş izotopomerlerdir. İzotopik işaretleme göz ardı edildiğinde, hem **13** hem de **14**, aynı stereokimyası sahip aynı ürün **15**'i verir.



7.2 **A** için uygun yapıyı seçiniz.

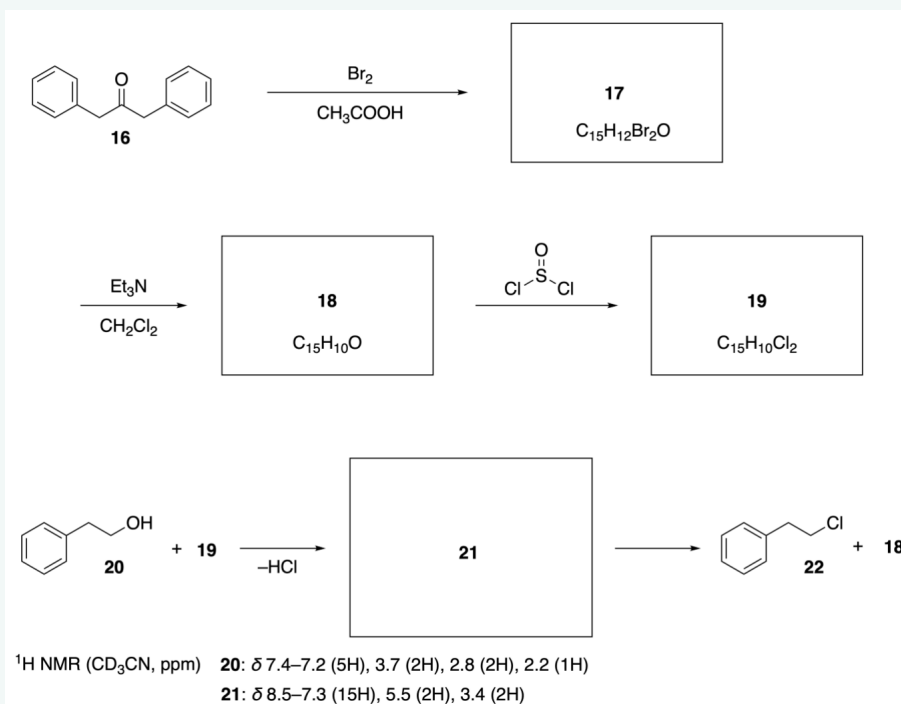


7.3 8–14'ün yapılarını çiziniz ve gerekli yerlerde stereokimiyayı açıkça belirtiniz. Ayrıca, 13 ve 14 için yapıya katılan ^{18}O atomlarını aşağıdaki örnekte gösterildiği gibi belirtiniz.



BÖLÜM B

19 bileşiği aşağıda gösterildiği gibi sentezlenir. Benzenoid olmayan aromatiklikle ilişkili olarak 19, alkoller için bir etkinleştirici olarak kullanılabilir ve 20, iyon çifti ara ürünü 21 üzerinden 22'ye dönüştürülmüştür. 21'in oluşumu NMR ile gözlenmiş olsa da 21, zamanla bozunarak 18 ve 22'yi verir.



7.4 17–19 ve 21'in yapılarını çiziniz. Stereokimyanın belirtilmesi gerekli değildir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Bölüm A'daki adlar ve açıklamalar için bisiklo[4.4.0]dekan iskeletini şu şekilde numaralandırınız: **C1**, üst halka birleşim noktasıdır ve C1–C2–C3–C4–C5–C6 sıralaması, sol halka boyunca alt birleşim noktasına kadar ilerler. C6–C7–C8–C9–C10–C1 sıralaması sağ halkayı tamamlar. Metil grupları **C5** ve **C6**'da, yan zincir ise **C8**'dedir. Verilen çizimlerin yönelimine göre “ön”, dolu kama; “arka”, taralı kama anlamına gelir.

• 7.1

2 — 1-[(5R,6S,8R)-5,6-dimetilbisiklo[4.4.0]dek-1-en-8-il]etan-1-on.

SMILES: CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@H]2(C)C1

1'in izopropenil grubunu bir asetil grubuyla değiştiriniz. Her iki metil grubu ve açıkça gösterilen C8 hidrojeni, kâğıt düzleminin arkasında kalır.

6 — 1-[(5S,6R,8R)-5,6-dimetilbisiklo[4.4.0]dek-1-en-8-il]etan-1-on.

SMILES: CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@@H]2(C)C1

Her iki metil grubu gözlemciye doğru, C8 hidrojeni ise kâğıt düzleminin arkasına yönelmiştir. 6, 4'ün enantiyomeridir.

• 7.2

A, III'tür: yaygın olarak **N-feniltriflimit** adıyla bilinen N-fenilbis(triflorometansülfonil)amin, PhNTf_2 .

SMILES: O=S(=O)(C(F)(F)F)N(c1ccccc1)S(=O)(=O)C(F)(F)F

• 7.3

Aşağıda **9**, tutarlı biçimde ön yüzdeki epoksit olarak atanmıştır. **9/10**, **11/12** ve **13/14** çiftlerinin tümünün birlikte yer değiştirmesi eşdeğerdir.

8 — (5R,6S,8S)-8-etinil-5,6-dimetilbisiklo[4.4.0]dek-1-en.

SMILES: C#C[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

9 — (1S,2R,5R,6S,8S)-1,2-epoksi-8-etinil-5,6-dimetilbisiklo[4.4.0]dekan.

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@@]23O[C@@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

Epoksit oksijeni, başlangıçtaki C1–C2 bağının **önündedir**.

10 — (1R,2S,5R,6S,8S)-1,2-epoksi-8-etinil-5,6-dimetilbisiklo[4.4.0]dekan.

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

Epoksit oksijeni, başlangıçtaki C1–C2 bağının **arkasındadır**.

11 — (1S,2R,5R,6S,8S)-8-(3,3-diflorosikloprop-1-en-1-il)-1,2-epoksi-5,6-dimetilbisiklo[4.4.0]dekan.

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@@]23O[C@@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

12 — (1R,2S,5R,6S,8S)-8-(3,3-diflorosikloprop-1-en-1-il)-1,2-epoksi-5,6-dimetilbisiklo[4.4.0]dekan.

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

13 — Siklopropenon karbonilinde ve C2 hidroksil oksijeninde ¹⁸O ile işaretlenmiş lineariifolianon.

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([16OH])[C@@H]([18OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

14 — Siklopropenon karbonilinde ve C1 hidroksil oksijeninde ¹⁸O ile işaretlenmiş lineariifolianon.

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([18OH])[C@@H]([16OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

Hem **13** hem de **14**'te C1–OH **öne**, C2–OH **arkaya**, her iki metil grubu arkaya ve C8–H öne yönelmiştir. Her ikisi için de $n = 2$ olup formülleri $C_{15}H_{22}^{18}O_2^{16}O$ 'dur.

• 7.4

Bileşik	Adı	SMILES
17	1,3-Dibromo-1,3-difenilpropan-2-on	<chem>O=C(C(Br)c1ccccc1)C(Br)c1ccccc1</chem>
18	2,3-Difenilsikloprop-2-en-1-on veya difenilsiklopropenon	<chem>O=C1C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
19	3,3-Dikloro-1,2-difenilsikloprop-1-en	<chem>ClC1(Cl)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
21	1-(2-Feniletoksi)-2,3-difenilsiklopropenyum klorür	<chem>[Cl-].[C+]1(OCc2ccccc2)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>

21'de pozitif yük, düzlemsel üç üyeli halka boyunca ve alkoksi sübstitüentine doğru delokalizedir. SMILES, rezonansa katkıda bulunan yapılardan birini gösterir.

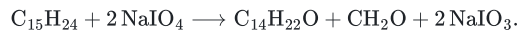
Çözüm

7.1 — Oksidatif parçalanma ve stereoseçici yeniden protonlanma

Başlangıç bileşikler valensin **1**, C=C(C)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1, ve eremofilen **5**, C=C(C)[C@@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@@]2(C)C1'tir.

$OsO_4/NaIO_4$ tepkimesi, uçtaki izopropenil çift bağını parçalar. Bu bağın sübstitüe karbonu keton karboniline dönüşür; uç metilen karbonu ise formaldehit, $C=O$, verir. Halkadaki çift bağ değişmeden kalır.

Her iki başlangıç hidrokarbonu için de geçerli olan denkleştirilmiş toplam yükseltgenme tepkimesi şöyledir:



Dolayısıyla **2**, başlangıçtaki üç stereomerkezin tamamının korunduğu, **1**'in asetil türevidir. Bu durum, karbon sayısının on beşten on dörde düşmesini de açıklar.

Sonraki işlemler, C8'deki konfigürasyonu ortadan kaldırır ve ardından yeniden oluşturur:

1. Hekzametildisilazan/trimetilsilil iyodür, daha fazla sübstitüe olmuş trimetilsilil enol eterini verir; yeni çift bağ, C8 ile yan zincirdeki karbonil karbonu arasında oluşur.
2. Metillityum, silisyum–oksijen bağını kırarak lityum enolat **3**'ü verir.
3. Salisilik asit, bu enolatı stereoseçici olarak protonlar.

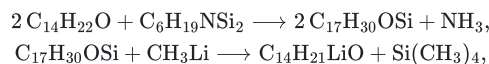
Silil enol eteri, **2'nin (Z)-trimetilsilil enol eteridir**:

C[Si](C)(C)O/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

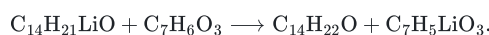
Buna karşılık gelen **lityum (Z)-enolat** olan ara ürün **3** şöyledir:

[Li+].[O-]/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

Bu işlemlerin biçimsel net denklemleri şöyledir:



ve



Son denklem, salisilik asitten, $O=C(O)c1ccccc1O$, proton aktarımını ve lityum salisilat oluşumunu gösterir.

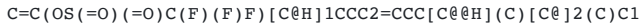
Enolat oluşumu C8'i düzlemsel hâle getirir. Protonlanma, iki metil grubunun karşı tarafındaki, sterik engelin daha az olduğu yüzden gerçekleşir:

- Valensenden türeyen enolatla metil grupları arkaya yönelmiştir; bu nedenle gelen C8 hidrojeni öne yönelir. Böylece verilen keton **4**, $CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@]2(C)C1$, elde edilir.
- Eremofilenden türeyen enolatla metil grupları öne yönelmiştir; bu nedenle gelen C8 hidrojeni arkaya yönelir. Böylece **6** elde edilir.

Dolayısıyla **2** ve **4**, C8 epimerleri, **6** ve **4** ise enantiyomerlerdir.

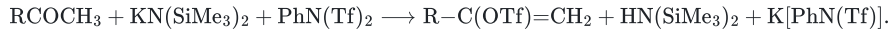
7.2 — Triflatlama reaktifinin belirlenmesi

7 bileşiği, keton **4**'ün uç enol triflatıdır:



KHMDS, $-78^\circ C$ 'de ketonun sterik engeli daha az olan metil tarafından bir proton koparır. Ardından oluşan enolatın oksijenine bir triflil grubu aktarılmalıdır.

III, $PhNTf_2$, uygun elektrofilik triflil aktarım reaktifidir. Burada Tf, SO_2CF_3 grubunu belirtir. Tepkimesi genel olarak şu şekilde denkleştirilebilir:

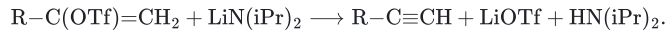


R ile gösterilen bisiklik kalıntı, konfigürasyonunu korur.

Diğer seçenekler asidik O–H veya N–H bağları içerir ve öncelikle kuvvetli bazı tüketir; bu dönüşüm için uygun triflil aktarım reaktifleri değildirler.

7.3 — Alkin oluşumu, epoksitleme, siklopropenleme ve izotop takibi

8'in oluşumu. LDA, 7'den triflatin ve uçtaki vinilik bir hidrojenin eliminasyonuna yol açarak uç alkin **8**'i verir. Denkleştirilmiş genel tepkime şöyledir:



Ürünün formülü $C_{14}H_{20}$ olup nominal molar kütlesi

$$M \approx 14(12) + 20(1) = 188 \text{ g mol}^{-1},$$

verilen molekül ağırlığıyla uyumludur.

Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(14) + 2 - 20}{2} = 5.$$

Bu beş birim, iki halka, bir alken ve bir alkinle açıklanır. Önceden var olan üç stereomerkezin tamamı değişmeden kalır. C8 hidrojeninin uzaklaştırılmasıyla oluşacak bir allen, C8 stereomerkezini ortadan kaldıracığından, belirtilen korunma koşulu nedeniyle elenir.

9 ve 10'un oluşumu. mCPBA, geriye kalan halka alkenini her iki yüzden de epoksitler. Uç alkin korunur.

Her iki epoksit için de denkleştirilmiş oksijen aktarım tepkimesi şöyledir:



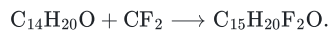
İki alken karbonu, C1 ve C2, yeni stereomerkezlere dönüşür. Bu nedenle her ürün, gerektiği gibi,

$$3 + 2 = 5$$

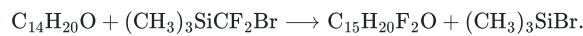
stereomerkeze sahiptir. İkisinde de karbon–karbon çift bağı bulunmaz: halkalar dışında kalan doymamışlık alkinden kaynaklanır.

Önden epoksitleme ürününü **9**, arkadan epoksitleme ürününü ise **10** olarak atıyoruz. C5, C6 ve C8 konfigürasyonları **8**'dekiyle aynı kalır.

11 ve 12'nin oluşumu. Bromodiflorometilsilan/iyodür sistemi, $F[C]F$ ile gösterilen diflorokarboni, $:CF_2$, oluşturur. Bu tür, alkin bağına katılarak bir **3,3-diflorosiklopropen** oluşturur:



Silisyum reaktifi de dâhil edildiğinde toplam atom dengesi şöyledir:

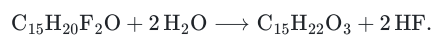


Başlangıçtaki alkin karbonları, siklopropenin iki alken karbonuna dönüşür; katılan karbon ise her iki flor atomunu taşır. Mevcut stereomerkezlerin hiçbirisi değişmez; dolayısıyla **11**, **9**'un epoksit konfigürasyonunu, **12** ise **10**'unkini korur.

13 ve 14'ün oluşumu ve işaretlenmesi. Asidik su iki hidroliz tepkimesini gerçekleştirir:

- Geminal diflorür, siklopropenon karboniline dönüşür. Oksijeni sudan gelir.
- Epoksit açılarak trans diol oluşturur. Hidroksil oksijenlerinden biri başlangıçtaki epoksit oksijenidir; diğeri sudan gelir.

Birleşik hidrolizin denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:



$H_2^{18}O$ kullanıldığında, yapıya yeni katılan oksijen atomlarının ikisi de ^{18}O olduğundan $n = 2$ 'dir.

15'in stereokimyası diol geometrisini belirler: C1–OH öne, C2–OH ise arkaya yönelmiştir. Dolayısıyla oksijenlerin hangi konumlara yerleştiği doğrudan belirlenir:

Ürün	C1 hidroksili, öne dönük	C2 hidroksili, arkaya dönük	Siklopropenon karbonili
Ön yüzdeki epoksit 11 'den oluşan 13	Başlangıçtaki ^{16}O	Yeni katılan ^{18}O	Yeni katılan ^{18}O
Arka yüzdeki epoksit 12 'den oluşan 14	Yeni katılan ^{18}O	Başlangıçtaki ^{16}O	Yeni katılan ^{18}O

11'de su, C2'ye arkadan saldırarak C2–epoksit oksijeni bağını kırar. Başlangıçtaki oksijen C1'e bağlı kalır.

12'de su, C1'e önden saldırarak C1–epoksit oksijeni bağını kırar. Başlangıçtaki oksijen C2'ye bağlı kalır.

Dolayısıyla izotop işaretleri kaldırıldığında ürünlerin atom bağlantıları ve stereokimyası aynıdır; ancak hidroksil oksijenlerindeki işaretler farklı konumlarda bulunur.

Ester 15 ile tutarlılık. Katalizör, 4-(pirolidin-1-il)piridin, c1cc(N2CCCC2)ccn1'dir. Metanol, CO, siklopropenon halkasını açarak metil α-metilen esteri **15**'i verir:



Adı **metil 2-[(1S,2S,5R,6S,8S)-1,2-dihidroksi-5,6-dimetilbisiklo[4.4.0]dekan-8-il]prop-2-enoattır**.

Denkleştirilmiş metanoliz tepkimesi şöyledir:



Kırılan bağ, siklopropenonun karbonil karbonu ile uç alkin karbonundan türeyen karbon arasındadır. İkinci karbon, uç metilen grubuna dönüşür. Karbonil karbonu ester karboniline dönüşür ve bisiklik yapıdaki beş stereomerkezin tamamı değişmeden kalır.

7.4 — Difenilsiklopropenon ve alkolün etkinleştirilmesi

17'nin oluşumu. Başlangıç bileşiği **16**, **1,3-difenilpropan-2-on**, diğer adıyla dibenzil ketondur:



Asidik koşullarda bromlama, karbonilin her iki tarafındaki birer α-hidrojenin yerini bromun almasını sağlar:



Böylece **17**, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$, elde edilir. Stereokimyanın belirtilmesi gerekli değildir.

18'in oluşumu. Baz, bir α-hidrojeni koparır. Ardından bromürün molekül içi yer değiştirmesi, iki α-karbon arasında bir bağ oluşturarak üç üyeli bir halka meydana getirir. Bunu izleyen ikinci bir eşdeğer hidrojen bromürün eliminasyonu, difenilsiklopropenon **18**'i verir.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Siklopropenonun, aromatik bir siklopropenyum halkası ve negatif yüklü oksijen içeren, yüklerin ayrıldığı önemli bir rezonans katkı yapısı vardır. **18** için bu katkı yapısı şöyle gösterilebilir:



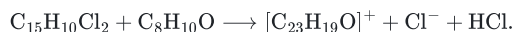
Üç üyeli halkada iki delokalize π elektronu bulunur; böylece Hückel'in $4n + 2$ kuralı $n = 0$ için sağlanır.

19'un oluşumu. Tiyonil klorür, karbonil oksijeninin yerine iki klor atomu geçirerek gem-diklorür **19**'u verir:



Bu reaktiften klorür ayrılması, aromatik bir siklopropenyum türü oluşturur; bu da reaktifin bir alkolü etkinleştirebilmesini açıklar.

21'in oluşumu ve bozunması. Alkol **20**, **2-feniletan-1-ol**, OCCc1ccccc1'dür. **19** ile tepkimesi, hidrojen klorür ayrılması eşliğinde alkoksisiklopropenyum klorür **21**'i verir:



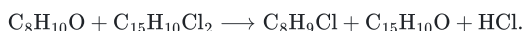
NMR gözlemleri bu yapıyı destekler:

- Üç fenil halkası, **15 aromatik hidrojeni** açıklar.
- Başlangıçtaki hidroksil protonu artık yoktur.
- Oksijene bağlı metilenin sinyali δ3.7'den δ5.5 ppm'e kayar; bu, güçlü elektron çekici katyonik etkinleştirici gruba bağlanmayla uyumludur.
- Benzilik metilenin sinyali δ2.8'den δ3.4 ppm'e kayar.

Ardından klorür, oksijene bağlı birincil karbona S_N2 yer değiştirmesiyle saldırır. Bu karbon-oksijen bağının kırılması, **2-feniletan-1-ol** **22**'yi, c1ccccc1O, açığa çıkarır ve difenilsiklopropenon **18**'i yeniden oluşturur:



Dolayısıyla alkolün klorüre dönüşümünün toplam tepkimesi şöyledir:

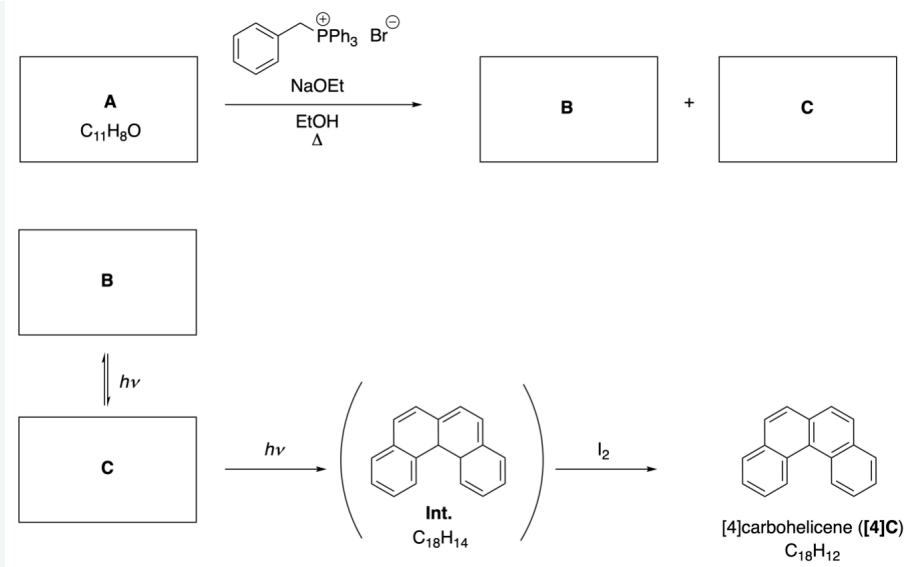


Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

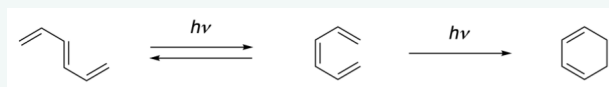
Soru 8: Dinamik Organik Moleküller ve Kiraliteleri

BÖLÜM A

Ardışık orto bağlantılara sahip polisiklik aromatik hidrokarbonlara [n]karbohelisener denir (burada n, altı üyeli halkaların sayısını belirtir) (aşağıya bakınız). [4]Karbohelisen (**[4]C**), aşağıda gösterildiği gibi bir fototepkimenin kullanıldığı bir yolla, iyot tarafından kolayca yükseltgenen bir ara ürün (**Int.**) üzerinden verimli bir şekilde hazırlanır.



Fototekime, aşağıdaki örneğe benzer şekilde ilerler.

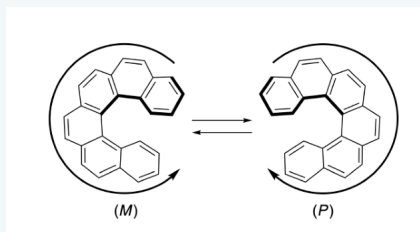


Not: Soru 8'in tamamında, lütfen cevaplarınızda karbohelisen örneklerinde gösterildiği gibi tek ve çift bağları dönüşümlü olarak çiziniz. Konjuge π sistemleri için çember kullanmayınız.

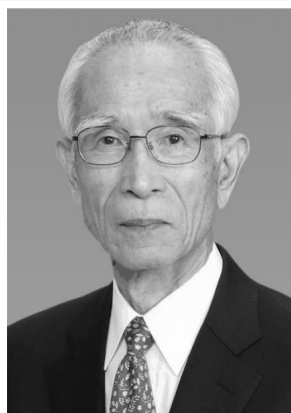
8.1 A–C'nin yapılarını çiziniz. Stereoizomerler birbirinden ayırt edilmelidir.

8.2 Aynı fosforyum tuzundan ve uygun bir başlangıç bileşiğinden [5]karbohelisen sentezleme girişimleri sonucunda yalnızca eser miktarda [5]karbohelisen oluşmuş, bunun yerine molekül ağırlığı [5]karboheliseninkinden 2 Da daha düşük olan **D** ürünü elde edilmiştir. **D**'nin ¹H NMR kimyasal kaymaları aşağıda verilmiştir. **D'nin yapısını çiziniz.** [**D** (δ , CS₂ içinde ppm, oda sıcaklığı), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[5]karbohelisen ve daha büyük [n]karbohelisenler helisel kiraliteye sahiptir ve bu helisenlerin enantiyomerleri arasındaki dönüşüm oda sıcaklığında oldukça yavaştır. [n]Karbohelisenlerin kiralitesi, aşağıda gösterildiği gibi (*M*) veya (*P*) olarak tanımlanır.

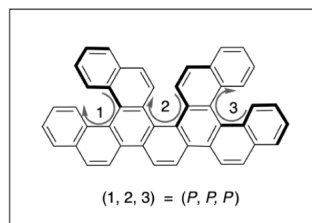
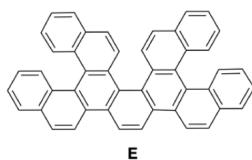


n değeri 4'ten büyük olan [n]karbohelisenler, Prof. Yoshio Okamoto tarafından geliştirilen kiral kolon kromatografisi ile enantiyomerlerine ayrılabilir.

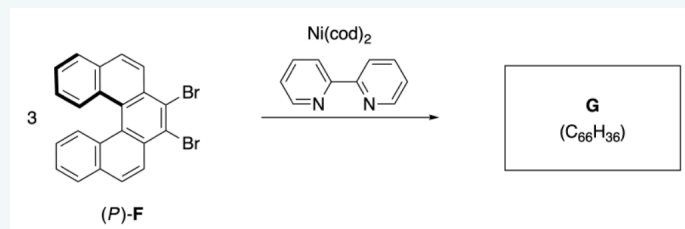
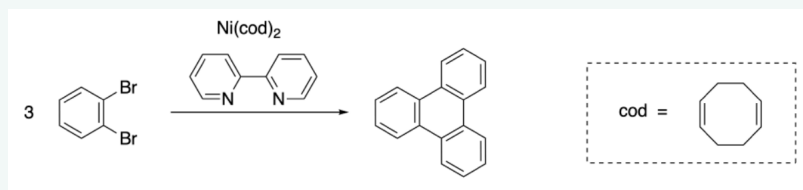


Fotoğrafı sağlayan: The Japan Prize Foundation

Çoklu helisenler, iki veya daha fazla helisen benzeri yapı içeren moleküllerdir. Helisel kiralitesi dikkate alındığında, bir çoklu helisenin çeşitli stereoizomerleri vardır. Örneğin **E** bileşiği, tek bir molekülde [5]karbohelisen benzeri üç yapısal birim içerir. Stereoizomerlerden biri, aşağıda gösterildiği gibi (*P, P, P*) olarak tanımlanır.



8.3 1,2-Dibromobenzenin nikel aracılı trimerleşmesi trifenilen oluşturur. Aynı tepkime **F**'nin bir enantiyomeri olan (*P*)-**F**'ye uygulandığında, çoklu helisen **G** ($C_{66}H_{36}$) elde edilir. Tepkime sırasında stereoizomerler arasında dönüşüm gerçekleşmediği verildiğine göre, bu süreçte oluşabilecek **G** stereoizomerlerinin tümünü, tekrar olmaksızın belirleyiniz. Referans olarak, bir izomerin yapısı, yukarıdaki örnekte olduğu gibi kiralitesi tanımlanarak ve sayısal etiketler kullanılarak eksiksiz çizilmelidir; diğer stereoizomerler aynı numaralandırmaya göre konum numaraları ve *M* ve *P* etiketleriyle listelenmelidir. Örneğin **E**'nin diğer stereoizomerleri (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*) ve (*M*, *P*, *M*) olarak listelenmelidir.

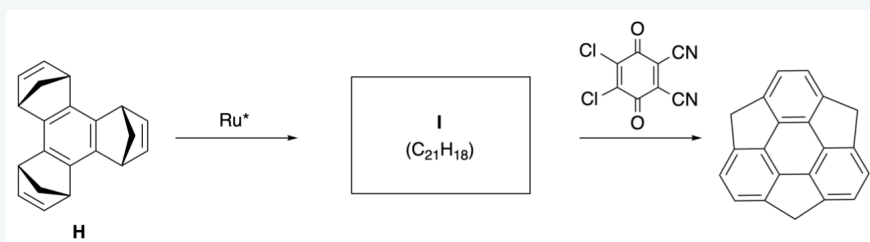
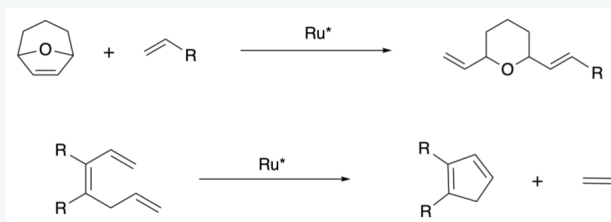


BÖLÜM B

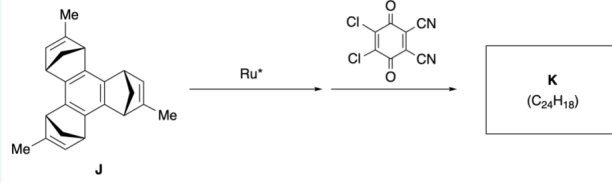
Sumanen, ilk kez 2003 yılında Japonya'da bildirilen, çanak biçiminde bir hidrokarbondur. "Sumanen" adı, ayçiçeği anlamına gelen Sanskritçe-Hintçe "suman" sözcüğünden türemiştir. Sumanenin sentezi, halka açılma ve halka kapanma metatezinden oluşan bir tepkime dizisiyle gerçekleştirilmiştir.



Bir rutenyum katalizörü (Ru^*) tarafından katalizlenen tipik metatez tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir.



8.4 I ara ürününün yapısını çiziniz (stereokimyasının gösterilmesi gerekli değildir).



8.5 Optikçe aktif öncül **J**'den başlandığında, aynı tepkime dizisi optikçe aktif sumanen türevi **K**'yi verir. **J**'deki stereomerkezler metatez tepkimesi sırasında inversiyona uğramaz. **K**'nin yapısını uygun stereokimyasıyla çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki tüm SMILES gösterimlerinde Kekulé tek ve çift bağları açıkça belirtilmiştir. Standart SMILES gösterimi, helisenin sağ veya sol elliliğini ya da çanak kiralitesini kodlamaz; eşlik eden uzamsal açıklamalar bu konfigürasyonları belirtir.

• 8.1

A: Naftalen-2-karbaldehit, O=CC1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

B: (*E*)-2-Stirilnaftalen, C1=CC=CC=C1/C=C/C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

C: (*Z*)-2-Stirilnaftalen, C1=CC=CC=C1/C=C\C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

• **8.2 D:** Benzo[ghi]perilen, C22H12, C1=CC2=CC=C3C=CC4=C5C6=C(C=CC=C6C(=C1)C2=C35)C=C4.

• **8.3 G:** Yapısal bağlantıları aşağıdaki SMILES gösterimiyle belirtilen bir heksapol [5]karbohelisen, C66H36:

C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C3C=CC=CC3=CC=C2C2=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C5C=CC=CC5=CC=C4C3=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C

Helisenlerini molekülün çevresinde ardışık olarak numaralandırınız; **1, 3, 5, üç (*P*)-F molekülünden gelen helisenler, 2, 4, 6 ise komşu birimler arasında yeni oluşan helisenler** olsun. **Dört** farklı ürün vardır:

$$(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (P, P, P, P, P, P), \\ (P, P, P, P, P, M), \\ (P, P, P, M, P, M), \\ (P, M, P, M, P, M).$$

• **8.4 I:** Hekzahidrosumanen, C21H18, C1=CC2CC3C=CC4CC5C=CC6CC1C1=C2C3=C4C5=C16.

Sumanenin karbon iskeletine, merkezî bir benzen halkasına, üç metilen köprüsüne, halka birleşme noktalarında altı doymuş CH grubuna ve çevredeki altı üyeli halkaların her birinde bir dış C=C bağına sahiptir.

• **8.5 K:** C_3 simetrik trimetilsumanenin belirtilen çanak enantiyomeri, C24H18; yapısal bağlantılarını belirten SMILES gösterimi:

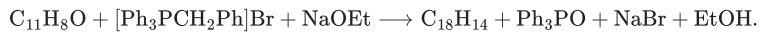
CC1=CC2=C3C4=C1CC1=C4C4=C(C(C5=C4C3=C(C2)C(C)=C5)C(C)=C1.

Kesin çizim tarifi: Çevredeki benzen halkalarından biri üstte olacak şekilde çanağın **içbükey yüzüne** bakınız. Bu halkanın **sağ üst dış karbonuna** bir metil grubu yerleştiriniz ve diğer iki metil konumunu ardışık 120° döndürmelerle elde ediniz. Kenardaki üç metilen köşesi, merkezî benzene göre gözlemciye doğru uzanır.

Çözüm

8.1 — Aldehidin ve iki alken geometrisinin belirlenmesi

Fosforyum tuzu ve sodyum etoksit bir Wittig tepkime sistemi oluşturur. Bir aldehit grubunu fenil sübtitüentli bir alkene dönüştürürler:



C_{18}H_{14} ürünü, iki eşdeğer ürün yerine **B** ve **C** karışımını ifade eder.

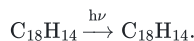
Bu denkleştirilmiş tepkimedeki türler benziltrifenilfosforyum bromür, [Br-].[P+] (C1=CC=CC=C1) (C1=CC=CC=C1) (C1=CC=CC=C1) C1=CC=CC=C1; sodyum etoksit, [Na+].[CC][O-]; trifenilfosfin oksit, O=P (C1=CC=CC=C1) (C1=CC=CC=C1) C1=CC=CC=C1; sodyum bromür, [Na+].[Br-]; ve etanol, CCO'dür.

Gösterilen dört halkalı üründen geriye doğru gidildiğinde, aromatik parçanın **2-naftil** olduğu belirlenir. Yeni oluşan halka, naftalenin C1 karbonunu fenil halkasının bir orto karbonuna bağlar; dolayısıyla başlangıçtaki vinil sübtitüenti naftalenin C2 konumundadır. Buna göre **A, naftalen-2-karbaldehittir**.

İki Wittig ürünü alken geometrileri bakımından farklıdır:

- **B**'de naftil ve fenil grupları çift bağın karşı taraflarındadır: *E*.
- **C**'de aynı taraftadırlar: *Z*.

Işık, bu geometrileri birbirine dönüştürür. *Z* izomeri, altı elektronlu bir elektrosiklik kapanma için gerekli geometriyi alabilir. Fotokimyasal kapanma konrotatuvardır ve formülünü değiştirmeden gösterilen dihidro ara ürünü oluşturur:



Burada giren madde **C**, ürün ise yapısal bağlantıları $C1=CC2=CC=C3C=CC4=CC=CC=C4C3C2C=C1$ SMILES gösterimiyle belirtilen dihidro[4]karbohelisen **Int'**dir.

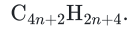
Yükseltgenme, yeni bağlanan karbonlardaki iki hidrojeni uzaklaştırır ve aromatik sistemi yeniden oluşturur:



İyot **II**, hidrojen iyodür ise $[H]I$ şeklinde gösterilir. Ürün, **benzo[c]fenantren** olarak da adlandırılan **[4]karbohelisendir**:
 $C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=CC=CC=C2C=C1$.

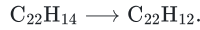
8.2 — Ek yükseltgen halkalaşma ürününün belirlenmesi

Modifiye edilmemiş bir $[n]$ karbohelisenin formülü şöyledir:



Dolayısıyla [5]karbohelisenin —pentahelisen, $C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C(C=CC3=CC=CC=C32)C=C1$ — formülü $C_{22}H_{14}$ 'tür.

Aynı karbon iskeletine sahip, molekül kütlesi yaklaşık 2 Da daha düşük olan bir ürün, iki hidrojen atomunun kaybına karşılık gelir:



Hidrojen sayısı, NMR integralleri tarafından bağımsız olarak da desteklenir:

$$6 \times 2H = 12H.$$

Doymamışlık dereceleri şöyledir:

$$DBE(C_{22}H_{14}) = \frac{2(22) + 2 - 14}{2} = 16,$$

$$DBE(C_{22}H_{12}) = \frac{2(22) + 2 - 12}{2} = 17.$$

Böylece beş halkalı helisenin birbirine yaklaşan uç bölgeleri arasında yeni bir karbon–karbon bağının oluşması ve ardından iki hidrojenin yükseltgenmeyle uzaklaşması yoluyla ek bir halka oluşabilir. Bu süreç, düzlemsel, altı halkalı bir aromatik hidrokarbon olan **benzo[ghi]perilen D'**yi oluşturur.

İyot aracılı yükseltgenmenin biçimsel denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:

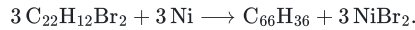


Çizim tarifi: [5]Karbhelisenle başlayınız ve merkezde kalan altı üyeli girintiyi kapatan, içe bakan iki uç karbonu birbirine bağlayınız. Bu karbonların hidrojenlerini çıkarınız ve geçerli bir Kekulé bağ düzeni çiziniz.

Ortaya çıkan yapı, **simetriyle ilişkili, proton taşıyan altı karbon çifti** içerir; bu durum, her birinin integrali iki hidrojene karşılık gelen, bildirilen altı rezonansla uyumludur. **D'**yi belirlemek için altı kimyasal kaymanın tek tek atanması gerekli değildir.

8.3 — G'nin oluşturulması ve yinelenen stereoizomerlerin elenmesi

Nikel aracılı tepkime, üç başlangıç molekülündeki brom taşıyan altı karbon atomunu merkezî bir benzen halkası oluşturacak şekilde birleştirir. Ligantlar gösterilmeden yazılan biçimsel denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Nikel(0) $[Ni]$, nikel(II) bromür ise $[Ni+2] \cdot [Br-] \cdot [Br-]$ şeklinde gösterilir.

Başlangıç bileşiği, şekilde gösterilen dibromo[5]karbohelisen **F'**dir; yapısal bağlantılarını belirten SMILES gösterimi $BrC1=C(Br)C2=C(C3=CC=CC=C3C=C2)C2=C1C=CC1=CC=CC=C12$ olup heliselliği açıkça **P'**dir.

Bu yapının oluşumu, **trifenilenin**, $C1=CC=C2C(=C1)C1=CC=CC=C1C1=CC=CC=C21$, oluşumuna paraleldir; ancak artık onun dıştaki üç kaynaşık halkasının her biri, başlangıç helisenlerinden birinin kalan dört halkasını taşır.

Referans yapının eksiksiz tarifi: Merkezî bir benzen halkası çiziniz. Üç [5]karbohelisen biriminin her birinin orta halkasını, önceden brom taşıyan kenarını kullanarak bu merkezî halkanın birer kenar atlayarak seçilen kenarlarına kaynaştırınız. Böylece **G** için verilen SMILES gösteriminin belirttiği bağlantı düzeni elde edilir. Ürün, altı [5]helisen alt yapısı içerir.

Üç başlangıç birimini saat yönünde X_1, X_2, X_3 olarak adlandırınız ve helisenleri aşağıdaki gibi numaralandırınız:

Etiket	Helisel alt yapı
1	X_1 içindeki başlangıç heliseni
2	X_1 ile X_2 arasında yeni oluşan helisen
3	X_2 içindeki başlangıç heliseni
4	X_2 ile X_3 arasında yeni oluşan helisen
5	X_3 içindeki başlangıç heliseni
6	X_3 ile X_1 arasında yeni oluşan helisen

Referans çiziminde altı helisenin tümünü **P** olarak işaretleyiniz: her biri sağ elli bir sarmaldır.

İnversiyon gerçekleşmediği için **1, 3, 5 numaralı helisenler P olarak kalır**. Üç yeni helisenin her biri **P** veya **M** olabilir; bu da etiketlenmiş $2^3 = 8$ olasılık verir.

Ancak üç özdeş başlangıç biriminin döngüsel olarak döndürülmesi, bazı etiketli atamaları eşdeğer kılar. Farklı sınıflar şunları içerir:

- Hiç yeni **M** sarmalı olmaması.
- Bir yeni **M** sarmalı.
- İki yeni **M** sarmalı.
- Üç yeni **M** sarmalı.

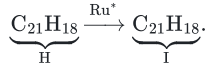
Eşdeğer olarak, üç katlı dönme altında konfigürasyonların sayılması şu sonucu verir:

$$N = \frac{8 + 2 + 2}{3} = \boxed{4}.$$

Bunlar tam olarak **Cevaplar** bölümünde listelenen dört konfigürasyondur.

8.4 — Metatez yeniden düzenlenmesinin izlenmesi

Rutenyum katalizli tepkime dizisi, molekül formülünün korunurken bağlanma düzenini değiştirir:



Başlangıçtaki her bisiklik birim, bir metilen köprüsü ve bir dış alken içerir. Halka açılma metatezi, başlangıçtaki dış alken bağlantılarını koparır; halka kapanma metatezi ise komşu birimleri yeniden bağlar.

Daha açık olarak, başlangıçtaki üç dış çift bağ, saat yönünde $i = 1, 2, 3$ olacak şekilde $p_i = q_i$ olarak etiketleyiniz. Yeniden düzenlenme, indisler üçe göre modüler alınarak bunları $q_i = p_{i+1}$ ile değiştirir. Üç metilen köprüsü korunur ve üç beş üyeli halkanın metilen köşeleri hâline gelir.

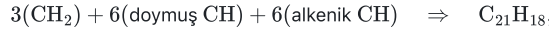
Böylece **hekhahidrosumanen I** oluşur.

Çizim tarifi: Soruda gösterilen sumanen iskeletiyle başlayınız. Merkezî benzen halkasını ve üç metilen köşesinin tümünü koruyunuz. Çevredeki her altı üyeli halkada:

- Komşu beşgenlere bitişik iki birleşme karbonunu doymuş CH grupları hâline getiriniz.
- Dıştaki, kaynaşmaya katılmayan iki karbon atomu arasındaki çift bağ koruyunuz.

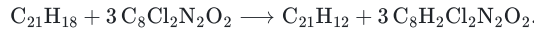
Dolayısıyla bir Kekulé çiziminde, çevredeki her altı üyeli halka, sübstitüe bir siklohekza-1,4-dien birimi olarak gösterilebilir.

Hidrojen sayımı, önerilen ara ürün doğrudur:



bu formül, merkezî benzen halkasının hidrojen taşımayan altı karbonunu da içerir.

Yükseltgen, **DDQ**, yani 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinondur: $\text{N}\# \text{CC1}=\text{C}(\text{C}\# \text{N})\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})\text{C1}=\text{O}$. Her molekül iki hidrojen atomu alır. Bu nedenle çevredeki üç halkanın tümünün aromatikleşmesi üç eşdeğer gerektirir:



Hidrokarbon ürünü **sumanendir**: $\text{C1}=\text{CC2}=\text{C3C4}=\text{C1CC1}=\text{C4C4}=\text{C}(\text{C}=\text{C1})\text{CC1}=\text{C4C3}=\text{C}(\text{C}=\text{C1})\text{C2}$.

İndirgenmiş yükseltgen, **2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzen-1,4-dioldür**: $\text{N}\# \text{CC1}=\text{C}(\text{C}\# \text{N})\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})=\text{C1O}$.

8.5 — Metil gruplarının ve çanağın sağ veya sol elliliğinin izlenmesi

J'de her metil grubu, bir dış alken karbonuna bağlıdır. Dolayısıyla metil grupları, çevredeki üç aromatik halkanın parçası hâline gelen karbonlara bağlı kalır.

Açık bir stereokimyasal referans olarak, çizilen trimetillenmiş köprülü öncül J'nin izomerik SMILES gösterimi şöyledir:



Formül değişimleri şöyledir:



ardından



Son formül, sumanenin üç aromatik hidrojeninin metil gruplarıyla değiştirilmesinden de doğrudan elde edilir:



Enantiyomeri belirlemek için metatez sırasındaki yeniden bağlanmalarda başlangıçtaki altı köprübaşının tümünün konfigürasyonlarını koruyunuz. Verilen çizimin üstteki bisiklik biriminde, metil taşıyan alken karbonu sağ üst köprübaşına bağlıdır. Bu karbonun komşu halkanın kapanması boyunca izlenmesi, **K**'nin aşağıdaki eşdeğer izdüşümlerini verir:

- Dışbükey yüzden bakıldığında:** çevredeki benzen halkalarından biri üstteyken, bu halkanın metili sol üst dış karbondadır.
- İçbükey yüze bakıldığında:** aynı metil, sağ üst dış karbondadır.

Diğer iki metil grubunun konumları 120° döndürmelerle elde edilir. Bu, çizilen J'den elde edilen çanak enantiyomerini belirtir.

Yükseltgenme, korunan altı köprübaşı stereomerkezini üçgen düzlemsel aromatik karbonlara dönüştürür. Son ürünlerdeki kiralite, çanak yapısı ile onun yönlü, üç katlı metil sübstitüsyon düzeninden kaynaklanır; bu nedenle **K**'nin SMILES gösterimindeki tetrahedral @ simgeleri yerine uzamsal açıklamayla belirtilir.

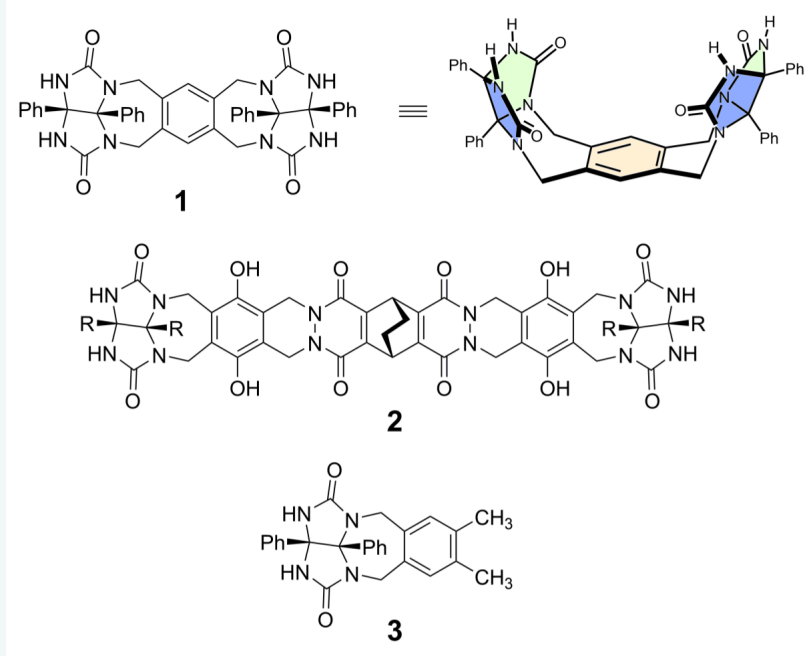
Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Kapsülün Sevdikleri ve Sevmedikleri

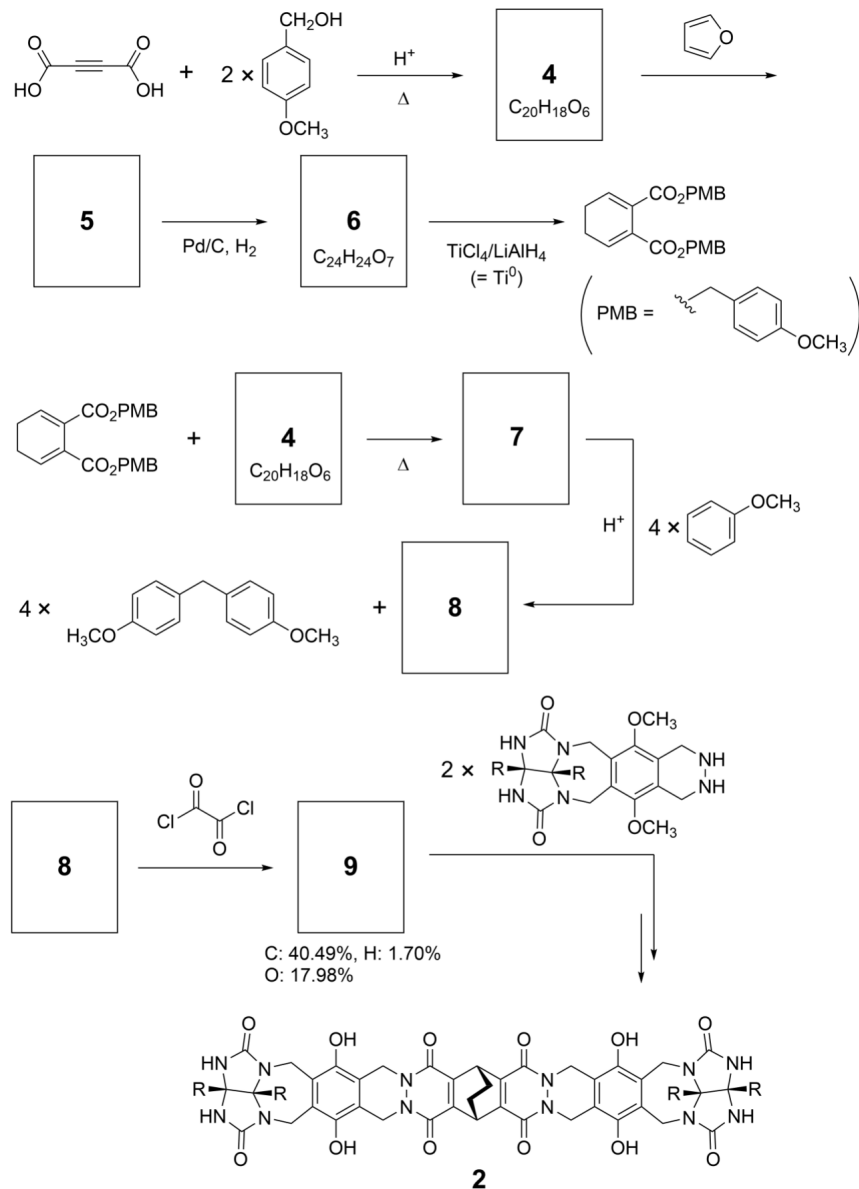
Uslu çocuklar bunu yapmaz ama bir tenis topunun dikişlerini sökerseniz onu U biçiminde iki parçaya ayırabilirsiniz.



Bu fikirden hareketle, **1** ve **2** bileşikler farklı boyutlarda U biçimli moleküller olarak sentezlendi. **1** ile karşılaştırmak amacıyla **3** bileşiği hazırlandı ve bu bileşiklerin kapsülleme davranışı incelendi.



2 bileşiğinin sentez yolu aşağıda gösterilmiştir. **9** bileşiğinin element bileşimi kütlece şöyledir: C; %40.49, H; %1.70 ve O; %17.98.



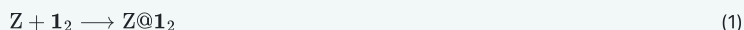
9.1 **4–9** bileşiklerinin yapılarını çiziniz; stereokimya ihmal edilebilir. Yukarıdaki şemada gösterilen *p*-metoksibenzil grubunun yapısının tamamını çizmek yerine sübstitüent olarak "PMB" kullanınız.

1 bileşiğinin kütle spektrumunda dimerine (**1₂**) karşılık gelen iyon piki açıkça gözlenirken, **3** bileşiğinin spektrumunda **3₂** için bir iyon piki gözlenmedi. Bir **1₂** çözeltisinin ¹H NMR spektrumlarında, **1** bileşiğinden gelen tüm NH protonlarının kimyasal olarak eşdeğer olduğu ve kimyasal kaymalarının **3** bileşiğinin NH protonlarınınkinden belirgin biçimde farklı olduğu gözlemlendi. Bu veriler, dimerik kapsülü oluşturmak üzere **1** bileşiğinin NH grupları ile başka bir **1** molekülünün **X** atomları arasında hidrojen bağları oluştuğunu göstermektedir.

9.2 **1** bileşiğindeki uygun **X** atomlarının tümünü daire içine alınız.

9.3 Dimerik kapsüldeki (**1₂**) hidrojen bağlarının sayısını veriniz.

1 bileşiğinin dimerik kapsülü (**1₂**), uygun bir küçük **Z** molekülünün kapsüllenebileceği bir iç boşluğa sahiptir. Bu olgu aşağıdaki denklemle ifade edilir:

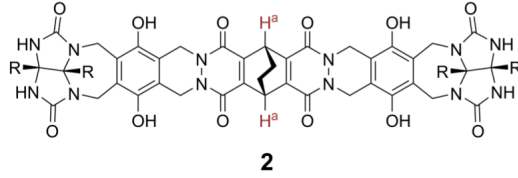


Z'nin **1₂** içine kapsüllemesinin denge sabiti aşağıdaki gibi verilir:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Bir molekülün bir kapsül içine alınması NMR spektroskopisiyle izlenebilir. Örneğin, C_6D_6 içindeki **1₂**, CH_4 eklenmesinden önce ve sonra ¹H NMR spektrumlarında farklı sinyaller vermiştir.

2 bileşiği de rijit ve daha büyük bir dimerik kapsül (**2₂**) oluşturur. **2₂** kapsülünün ¹H NMR spektrumu, diğer tüm koşullar sabit tutularak C_6D_6 , C_6D_5F ve bir C_6D_6/C_6D_5F çözücü karışımı içinde ölçüldü. **2** bileşiğinin H^a protonunun yukarıdaki çözücülerdeki kimyasal kaymaları aşağıda özetlenmiştir; **2** bileşiğindeki H^a protonundan kaynaklanan, listelenenler dışında başka hiçbir sinyal gözlenmemiştir. Kapsülün içinin her zaman mümkün olan en fazla sayıda çözücü molekülüyle dolu olduğunu ve her sinyalin dolu kapsülün bir türüne karşılık geldiğini varsayınız.



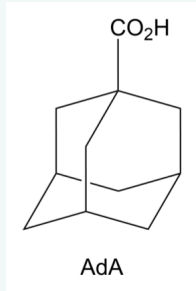
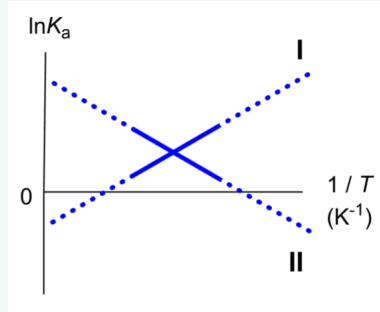
Çözücü	H ^a protonunun δ (ppm) değeri
C ₆ D ₆	4.60
C ₆ D ₅ F	4.71
C ₆ D ₆ /C ₆ D ₅ F	4.60, 4.71, 4.82

9.4 Her bir H^a sinyali veren **2**₂ kapsülünde kapsüllenmiş C₆D₆ ve C₆D₅F moleküllerinin sayısını belirleyiniz.

C₆D₆ içinde yapılan ¹H NMR ölçümleri, **2**₂ kapsülünün bir adet 1-adamantankarboksilik asit (AdA) molekülünü içine alabildiğini ortaya koymuş ve aşağıda ifade edilen birleşme sabitleri (K_a) çeşitli sıcaklıklar için belirlenmiştir. [solvent@**2**₂], bir veya daha fazla çözücü molekülü içeren bir türü belirtir.

$$K_a = \frac{[Z@2_2]}{[Z][\text{solvent}@2_2]} \quad (3)$$

Benzer şekilde, CH₄ ile **1**₂ için denklem (2)'de verilen K_a değerleri de C₆D₆ içinde çeşitli sıcaklıklarda ¹H NMR ölçümleriyle belirlenmiştir. İki birleşme sabitinin grafikleri (1/ T 'ye karşı $\ln K_a$ olarak) aşağıda gösterilmiştir.



1₂ içinde hiçbir C₆D₆ molekülü kapsüllemmez. **II** doğrusunda entropi değişimi (ΔS) (1), entalpi değişimi (ΔH) ise (2) olup bu durum, **II** doğrusundaki kapsüllemenin itici gücünün (3) olduğunu gösterir. Dolayısıyla **I** doğrusu (4), **II** doğrusu ise (5) ile ilişkilidir.

9.5 Aşağıdaki paragrafta yer alan (1)–(5) boşlukları için A ve B arasından doğru seçenekleri seçiniz.

	A	B
(1)	pozitif	negatif
(2)	pozitif	negatif
(3)	ΔS	ΔH
(4)	1 ₂ ve CH ₄	2 ₂ ve AdA
(5)	1 ₂ ve CH ₄	2 ₂ ve AdA

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 9.1: Yapılar aşağıda listelenmiştir. İstenen çizimlerde *p*-metoksibenzil grubu için **PMB** kısaltmasını koruyunuz. SMILES gösterimlerinde, atomlar arasındaki bağlantıları eksiksiz vermek amacıyla **PMB** açık olarak yazılmıştır; izin verildiği üzere stereokimya belirtilmemiştir.

Bileşik	Adı	SMILES
4	Bis(4-metoksibenzil) büt-2-ındioat	COc1ccc(COC(=O)C#CC(=O)OCc2ccc(OC)cc2)cc1
5	Bis(4-metoksibenzil) 7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat	C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2C=CC1O2
6	Bis(4-metoksibenzil) 7-oksabisiklo[2.2.1]hept-2-en-2,3-dikarboksilat	C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1O2
7	Tetrakis(4-metoksibenzil) bisiklo[2.2.2]okta-2,5-dien-2,3,5,6-tetrakarboksilat	C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1C(C(=O)OCc1ccc(OC)cc1)=C2C(=O)OCc1ccc(OC)cc1
8	Bisiklo[2.2.2]okta-2,5-dien-2,3,5,6-tetrakarboksilik asit	C1(C(=O)O)=C(C(=O)O)C2CCC1C(C(=O)O)=C2C(=O)O

Bileşik	Adı	SMILES
9	Bisiklo[2.2.2]okta-2,5-dien-2,3,5,6-tetrakarbonil tetraklorür	<chem>C1(C(=O)C1)=C(C(=O)C1)C2CCC1C(C(=O)C1)=C2C(=O)C1</chem>

- **9.2:** 1 bileşiğinin **dört karbonil oksijen atomunun tümünü** daire içine alınız: uçlardaki glikoluril birimlerinin her birinde bulunan iki karbonil oksijenini.
- **9.3:** Dimerik kapsül **8 hidrojen bağı** içerir.
- **9.4:** Her kapsül **iki çözücü molekülü** içerir.

$\delta(H^a)$ / ppm	C_6D_6 moleküllerinin sayısı	C_6D_5F moleküllerinin sayısı
4.60	2	0
4.71	0	2
4.82	1	1

Konuklar benzen- d_6 , [2H]c1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H], ve florobenzen- d_5 , Fc1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H], molekülleridir.

- **9.5: (1) A; (2) A; (3) A; (4) A; (5) B.**

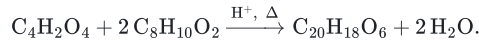
Dolayısıyla **II** doğrusu için $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$ olup sürecin itici gücü entropidir. **I** doğrusu metanın, C , **1**₂ kapsülüne bağlanmasını temsil eder. **II** doğrusu adamantan-1-karboksilik asidin, O=C(O)C12CC3CC(CC(C3)C1)C2, **2**₂ kapsülüne bağlanmasını temsil eder.

Çözüm

9.1 — 4–9 bileşiklerinin belirlenmesi

PMB grubu, *Cc1ccc(OC)cc1 parçasıyla gösterilen *p*-metoksibenzildir; burada *, grubun yapının geri kalanına bağlandığı yeri belirtir.

Esterleşme sonucunda 4 elde edilir. Başlangıç maddeleri, asetilendikarboksilik asit olarak da adlandırılan büt-2-indioik asit, O=C(O)C#CC(=O)O, ve 4-metoksibenzil alkol, COC1ccc(CO)cc1, bileşikleridir. Her iki karboksilik asit grubu da asit katalizli esterleşmeye uğrar:



Böylece **4**, asetilendikarboksilik asidin di-PMB esteridir. Molekül formülü, verilen $C_{20}H_{18}O_6$ formülüyle uyumludur.

Çizim için, merkezdeki iki karbon atomu arasına bir üçlü bağ ve her iki uca birer $-C(=O)O-PMB$ grubu yerleştiriniz.

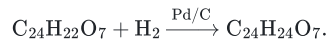
Furanla Diels–Alder tepkimesi sonucunda 5 elde edilir. Furan, c1ccoc1, dört atomlu dieni sağlarken **4** bileşiğinin etkinleştirilmiş alkin grubu dienofil görevi görür:



Siklokatılma sonucunda iki yeni karbon–karbon σ bağı oluşur. Alkin kökenli iki karbon atomu arasında bir çift bağ, başlangıçtaki furan dieninin içteki iki karbonu arasında da bir diğer çift bağ kalır. Furanın oksijen atomu, tek atomlu köprüyü oluşturur.

Sonuç olarak **5**, iki ester grubunun aynı çift bağ üzerinde bulunduğu bir 7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien iskeletine sahiptir.

Hidrojenleme sonucunda 6 elde edilir. Verilen formül $C_{24}H_{22}O_7$ 'den $C_{24}H_{24}O_7$ 'ye değiştiği için tam olarak bir eşdeğer hidrojen eklenir:



Ester sübstituentleri taşımayan çift bağ hidrojenlenir. Ester gruplarını taşıyan çift bağ, sonraki adımda gösterilen konjuge dienin oluşumu için gerektiği üzere korunur.

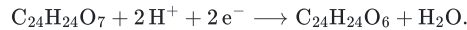
5 ve **6** yapılarını tam olarak çizmek için iki köprübaşı CH grubunu üç yoldan bağlayınız:

- Bir oksijen köprüsü, $-O-$.
- Ester grupları taşıyan bir alken köprüsü, $-C(CO_2PMB)=C(CO_2PMB)-$.
- **5** bileşiğinde bir $-CH=CH-$ köprüsü; bunun yerini **6** bileşiğinde $-CH_2-CH_2-$ alır.

Oksijen köprüsünün uzaklaştırılmasıyla gösterilen konjuge dien elde edilir. İndirgenmiş titanyum, karbon–karbon çift bağlarının yeniden düzenlenmesiyle birlikte köprü oluşturan oksijeni uzaklaştırır. Ürün bis(4-metoksibenzil) sikloheksa-1,3-dien-2,3-dikarboksilatır:



Formülü $C_{24}H_{24}O_6$ 'dır. Soruda titanyum içeren yan ürünler belirtilmediğinden, organik indirgenme biçimsel olarak şu yarı tepkimeyle denkleştirilebilir:



Bu denklem atom ve yük dengesini gösterir; tepkime ortamının sulu ve asidik olduğu anlamına gelmez. Gerçek dönüşümde oksijeni indirgenmiş titanyum alır.

İkinci bir Diels–Alder tepkimesi sonucunda 7 elde edilir. Konjuge dien, alkin **4**'ün bir başka molekülüyle tepkimeye girer:



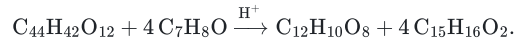
Başlangıçtaki altı üyeli halkanın iki doymuş karbonu, bisiklo[2.2.2]oktadien iskeletinin bir etilen köprüsünü oluşturur. Geriye kalan iki köprünün her biri bir çift bağ içerir ve bu iki çift bağdaki her karbon bir ester grubu taşır.

Dolayısıyla **7**, bisiklo[2.2.2]okta-2,5-dien-2,3,5,6-tetrakarboksilik asidin tetra-PMB esteridir.

PMB gruplarının asidik koşullarda koparılmasıyla 8 elde edilir. Dört PMB ester grubu uzaklaştırılır. Anisol, COC1ccccc1, her koruyucu gruptan açığa çıkan benzil elektrofiliyi yakalar. Gösterilen yakalama ürünü bis(4-metoksifenil)metandır:

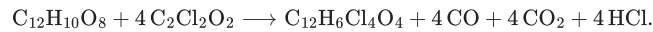
COc1ccc(Cc2ccc(OC)cc2)cc1

Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



Böylece **8**, $C_{12}H_{10}O_8$ formüllü tetrakarboksilik asittir. Bisiklik karbon iskeleti ve her iki çift bağ değişmeden kalır.

Oksalil klorür ile 9 elde edilir. Oksalil klorür, $O=C(Cl)C(=O)Cl$, dört karboksilik asit grubunun her birini bir asit klorüre dönüştürür:



7–9 bileşiklerinin çizimleri için iki köprübaşı CH grubunu, ikişer karbonlu üç köprüyle bağlayınız. Bunlardan biri $-CH_2-CH_2-$, diğer ikisinin her biri ise $-C(Q)=C(Q)-$ olup gruplar şöyledir:

Bileşik	Q
7	$-C(=O)O-PMB$
8	$-C(=O)OH$
9	$-C(=O)Cl$

Bu tarif, stereokimya ataması yapmadan istenen yapıları belirtir.

Element analizi **9** bileşiğini bağımsız olarak doğrular. Geriye kalan kütle yüzdesi klora aittir:

$$w_{Cl} = 100.00 - 40.49 - 1.70 - 17.98 = 39.83\%.$$

100.00 g bir örnek için atomların molar kütleleri 12.01, 1.008, 16.00 ve 35.45 $g\ mol^{-1}$ kullanıldığında,

$$\begin{aligned} n_C &= \frac{40.49}{12.01} = 3.371\ mol, \\ n_H &= \frac{1.70}{1.008} = 1.687\ mol, \\ n_O &= \frac{17.98}{16.00} = 1.124\ mol, \\ n_{Cl} &= \frac{39.83}{35.45} = 1.124\ mol. \end{aligned}$$

Dolayısıyla

$$n_C : n_H : n_O : n_{Cl} \simeq 3 : 1.5 : 1 : 1 = 6 : 3 : 2 : 2.$$

Basit formül $C_6H_3Cl_2O_2$ 'dir. Bilinen on iki karbonlu iskelet, bu formülün iki katını gerektirir:



Hesaplanan molar kütlesi 355.97 $g\ mol^{-1}$ olup buradan

$$w_C = 40.49\%, \quad w_H = 1.70\%, \quad w_O = 17.98\%,$$

elde edilir; bu değerler verilen yüzdelerin tamamıyla uyumludur.

Denklemlerdeki küçük moleküler türler su, O; hidrojen, [H] [H]; karbon monoksit, [C-]#[O+]; karbon dioksit, O=C=O; ve hidrojen klorür, Cl, türleridir.

9.2 — Hidrojen bağı alıcılara

Konak **1**, soru metninde gösterilen, benzen üzerinden bağlanmış bis(difenilglikoluril) konağıdır. Kovalent bağ bağlantıları şöyledir:

O=C1NC2(c3ccccc3)NC(=O)N3Cc4cc5c(cc4CN1C23c1ccccc1)CN1C(=O)NC2(c3ccccc3)NC(=O)N(C5)C12c1ccccc1

U biçimli geometrisi verilen çizimle belirtilmiştir; atomlar arasındaki bağlantıları gösteren bir SMILES, kapsülün konformasyonunu veya hidrojen bağı ağını tanımlamaz.

Her glikoluril birimi iki üre karbonil grubu içerir. Bunların oksijen atomları, diğer monomerin NH gruplarından hidrojen bağı kabul edebilen ortaklanmamış elektron çiftlerine sahiptir:



Üre azotlarının ortaklanmamış elektron çiftleri karbonil gruplarına delocalize olduğundan, bu azotlar uygun hidrojen bağı alıcıları değildir.

Bu nedenle **dört karbonil oksijen atomunu**, yani **1** bileşiğinin her bir ucundaki üst ve alt karbonil oksijenlerini daire içine alınız.

9.3 — Hidrojen bağlarının sayısı

Her **1** molekülü şunları içerir:

- Hidrojen bağı vericisi olan dört NH grubu.
- Hidrojen bağı alıcısı olan dört karbonil oksijeni.

Dolayısıyla dimerde sekiz NH vericisi bulunur. Kapalı kapsülde her NH grubu, diğer monomerdeki bir karbonil oksijenine bir hidrojen bağı verir:

$$N_{\text{hidrojen bağları}} = 2 \times 4 = \boxed{8}.$$

Burada bir hidrojen bağının iki ucu ayrı ayrı sayılmayıp sekiz farklı verici-alıcı teması sayılır. Hidrojen bağı içeren ortamların eşdeğer olması, soruda belirtilen eşdeğer NH sinyallerini de açıklar.

9.4 — Kapsülün çözücü doluluğu

Konak **2**, soru metninde çizilen daha büyük bis(glikoluril) konağıdır. Her * işaretinin belirtilmemiş bir R sübstitüentini temsil ettiği genel bağlantı SMILES gösterimi aşağıda verilmiştir:

C1(C(=O)N3N(C9=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(=O)NC4(*)NC(=O)N(C5)C34*)=C9C2CCC1C(C(=O)N3N(C%10=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(

Her kapsül bu konak moleküllerinden iki tane içerir. Bunların uzaysal düzenlenişi ve konukların boşluk içindeki konumu sözcüklerle belirtilmelidir; sıradan SMILES gösterimi kapsüllemeyi kodlamaz.

B , benzen- d_6 'yı; F ise florobenzen- d_5 'i gösterebilir. Bunların SMILES gösterimleri Cevaplar bölümünde verilmiştir.

n çözücü molekülüyle dolu bir kapsül için olası konuk bileşimleri şunlardır:

$$B_n, B_{n-1}F, B_{n-2}F_2, \dots, F_n.$$

$n + 1$ bileşim vardır. Soruda belirtilen sinyal sayma modeline göre, gözlenen üç sinyal şu sonucu verir:

$$n + 1 = 3 \implies \boxed{n = 2}.$$

Saf çözücülerdeki ölçümler, iki homojen doluluk durumunu belirler:

$$\begin{aligned} 4.60 \text{ ppm} &: B_2@2_2, \\ 4.71 \text{ ppm} &: F_2@2_2. \end{aligned}$$

Geriye kalan sinyal, karışık çifte karşılık gelmelidir:

$$4.82 \text{ ppm} : BF@2_2.$$

Dolayısıyla konuk sayıları sırasıyla (2, 0), (0, 2) ve (1, 1)'dir. Karışık kapsülün kimyasal kaymasının diğer iki kaymanın ortalaması olduğu varsayımına gerek yoktur.

9.5 — Termodinamik işaretler ve doğruların belirlenmesi

Grafiği çizilen birleşme sabitlerinde örtük olarak kullanılan sabit standart hâl kabulüyle van 't Hoff bağıntısı şöyledir:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}.$$

Buna göre,

$$\text{eğim} = -\frac{\Delta H}{R}, \quad \text{düşey eksen kesişimi} = \frac{\Delta S}{R}.$$

II doğrusu için eğim negatif, düşey eksen kesişimi ise pozitifdir. Dolayısıyla,

$$\boxed{\Delta H_{II} > 0}, \quad \boxed{\Delta S_{II} > 0}.$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

olduğundan, pozitif entalpi değişimi bağlanmaya karşı koyarken pozitif entropi değişimi bağlanmayı destekleyen katkıyı sağlar. Dolayısıyla II doğrusundaki sürecin **itici gücü entropidir**.

İki kapsülleme süreci, bu eşleştirmeleri açıklar.

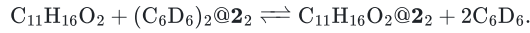
Metan için, küçük kapsül başlangıçta benzen- d_6 içermez:



Bağlanma, kapsüllemiş bir çözücü molekülünü serbest bırakmaksızın konuğun öteleme ve dönme serbestliğini kısıtlar. Bu durum, negatif eksen kesişimi ve pozitif eğimi aşağıdaki işaretleri gösteren I doğrusunun negatif entropi değişimiyle uyumludur:

$$\Delta S_I < 0, \quad \Delta H_I < 0.$$

Adamantan-1-karboksilik asit için bir konuk, büyük kapsülün içindeki iki benzen- d_6 molekülünün yerini alır:



Hapsolmuş iki çözücü molekülünün çözücü ortamına serbest bırakılması, bir asit molekülünün bağlanmasına eşlik eden entropi kaybından daha büyük olabilen bir entropi kazancı sağlar. Bu, II doğrusuyla temsil edilen, itici gücü entropi olan süreci açıklar.

Dolayısıyla tamamlanan seçenekler şöyledir:

Boşluk	Sonuç	Seçenek
(1)	Pozitif ΔS	A
(2)	Pozitif ΔH	A
(3)	İtici güç entropidir, ΔS	A
(4)	$\mathbf{1}_2$ ve metan	A
(5)	$\mathbf{2}_2$ ve adamantan-1-karboksilik asit	B

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.